Über β-Naphtylschwefelchlorid

und

seine Umwandlungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Eismayer
aus Mainz.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)
1913.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg angenommen
am 16. Juli 1913.
Berichterstatter: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Zincke.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit zugeeignet.

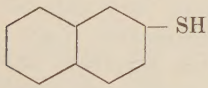
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0019

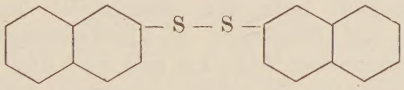
Allgemeiner Teil.

Das β-Naphtalinmerkaptan (I) ist zuerst von Maikopar[1]) aus dem β-Naphtalinsulfochlorid mit Zink und Schwefelsäure erhalten worden. Der von ihm als Merkaptan beschriebene Körper bestand aber zum grössten Teil aus dem β-β′-Dinaphtalindisulfid (II), wie O. Billeter[2]) nachwies, der das Merkaptan aus dem Sulfochlorid mit Zinn und Salzsäure zuerst rein dargestellt hat, und durch Beschreibung einiger Derivate — Disulfid, Bleisalz, Cyanmerkaptid — seine Angaben erhärtete. Eingehend wurde das β-Naphtalinmerkaptan dann untersucht von Krafft und Schönherr.[3]) Sie erhielten das Merkaptan, nach der Methode von Billeter bereitet, durch Destillation unter vermindertem Druck völlig rein. Ferner stellten sie die Acetyl- und Benzoylverbindung dar, sowie mit Jodäthyl den Aethyläther, und führten durch Erhitzen des Bleisalzes das Merkaptan in das β-β′-Dinaphtylsulfid (III) über.

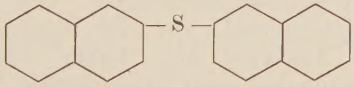
I



II



III



Später hat dann Leuckart[4]) mittels der von ihm ausgearbeiteten Xanthogenmethode das Disulfid (II) und aus

1) Z. Chem. 1869, 711.
2) Ber. 8. 463 (1875).
3) Ber. 22. 824 (1889).
4) J. pr. Chem. (2), 41, 220.

diesem durch Reduktion das Merkaptan (I) dargestellt. Er erwähnt als erster die intensive Grünfärbung des Disulfids und des Merkaptans beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, die später von Fries und Volk[1]), als auf der Bildung des Naphthianthrens beruhend, erkannt wurde.

Allgemein ist dann über die Darstellung der aromatischen Merkaptane von Bourgeois[2]) gearbeitet worden. Dieser empfiehlt als besten Weg zur Darstellung die Reduktion der Sulfochloride mit einem Ueberschuss von Zink und Salzsäure in wässriger Suspension. Bourgeois hat Siede- und Schmelzpunkt beim β-Naphtalinmerkaptan genauer bestimmt. Er gelangt bei seinem Verfahren zu 83 % Ausbeute berechnet auf das angewandte Sulfochlorid.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass C. Schwalbe[3]) das β-Naphtalinmerkaptan durch Zusammenschmelzen von Kaliumsulfhydrat mit β-Naphtalinsulfosäure erhalten hat. Allerdings war hierbei die Ausbeute so schlecht, dass dem Verfahren nur theoretisches Interesse zukommt.

Auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke habe ich die Untersuchung des β-Naphtalinmerkaptans wieder aufgenommen. Es sollten vor allem die vorhandenen Lücken ausgefüllt und versucht werden, das Merkaptan durch Chlorierung in ein einfaches Schwefelchlorid zu verwandeln, das, zu der Klasse der von Zincke[4]) kürzlich entdeckten Arylschwefelchloride gehörend, keinen komplizierten Substituenten enthalten würde.

Das als Ausgangsprodukt hierzu nötige β-Naphtalinmerkaptan habe ich dargestellt aus dem Sulfochlorid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Suspension nach dem Verfahren von Zincke und Schütz.[5]) Ich erreichte so eine Ausbeute von 75—80 % berechnet auf das angewandte 99 %ige Natriumsalz der β-Naphtalinsulfosäure. Die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel, vor der Bourgeois warnt, beeinträchtigt die Ausbeute also kaum. Das Arbeiten in alkoholischer Lösung hat aber den grossen Vorzug, dass die Darstellung in wenigen Stunden beendigt ist.

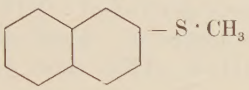
---

1) Ber. 42. 1175 (1909).
2) Rec. 18. 426 (1899).
3) Ber. 39. 3103 (1906).
4) Ber. 44. 769, siehe auch Seite 10 ff.
5) Ber. 45. 474 (1912).

Durch Oxydationsmittel wird das β-Naphtalinmerkaptan (I) in das schon lange bekannte β-β'-Dinaphtalindisulfid (II) verwandelt.

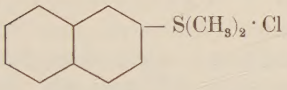
Zunächst habe ich das β-Naphtylmethylsulfid (IV)

IV.

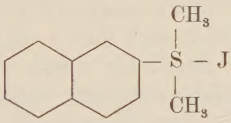


untersucht, das durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung des Merkaptans erhalten wurde. Der Körper ist kürzlich von Kehrmann und Sava[1]) beschrieben worden, die ihn durch selbsttätige Zersetzung des β-Naphtyldimethylsulfoniumchlorids (V) erhielten Letzteres stellten sie aus β-Naphtalinmerkaptan mit Dimethylsulfat bei 100° dar und reinigten es mit Hülfe des Quecksilberdoppelsalzes. Meine Versuche, an das Methylsulfid (IV)

V.



VI.



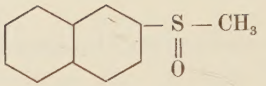
Jodmethyl anzulagern, um zu dem β-Naphtyldimethylsulfoniumjodid (VI) zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Ich erhielt immer die unveränderten Komponenten zurück.

Oxydiert man das β-Naphthylmethylsulfid (IV) in Eisessiglösung mit Perhydrol, so erhält man je nach den Bedingungen das β-Naphtylmethylsulfoxyd (VII) oder das β-Naphtylmethylsulfon (VIII). Letzteres ist identisch mit dem von Otto, Rössing und Tröger,[2]) sowie von Brugnatelli[3]) aus der β-Naphtalinsulfinsäure mit Jodmethyl dargestellten β-Naphtalinsulfinsäuremethylester. Die Identität von Methylester der Sulfinsäuren mit den Sulfonen ist schon lange bekannt, sodass sie auch hier zu erwarten war.

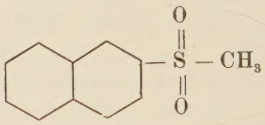
---

1) Ber. 45. 2898 (1912).
2) J. pr. Chem. (2) 17, 102. Anm. 284. 305.
3) Z. Kr. 28. 196.

VII.

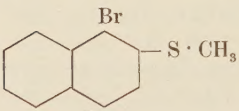


VIII.

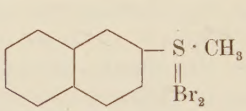


Das β-Naphtylmethylsulfoxyd (VII) geht durch Einwirkung von Bromwasserstoff über in das 1-Brom-2-Naphtylmethylsulfid (IX), das auch durch direktes

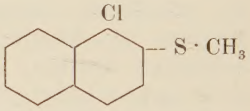
IX.



X.



XI.



Bromieren des β-Naphtylmethylsulfids (IV) erhalten wird. Es bildet sich bei der Reaktion mit Bromwasserstoff wohl zunächst ein Bromid von der Formel X, das unter Abspaltung von Bromwasserstoff sofort in den Körper IX übergeht.

Mit Chlorwasserstoff reagiert das β-Naphtylsulfoxyd ebenso, es bildet sich das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid (X), das ebenfalls durch direktes Chlorieren des β-Naphtylmethylsulfids erhalten werden kann. Auch hier muss man wohl ein dem Körper X analoges Chlorid als Zwischenprodukt annehmen.

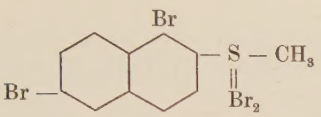
Aehnliche Umwandlungen sind schon wiederholt beobachtet,[1]) so dass sie nichts verblüffendes an sich haben. Auffallend ist nur die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der die Umwandlung hier vor sich geht.

Lässt man auf das β-Naphtylmethylsulfid Brom einwirken, so tritt zunächst Substitution im Kern ein, es bildet sich das eben erwähnte 1-Brom-2-Napthylmethylsulfid (IX). Mit überschüssigem Brom bildet sich ein Perbromid, das vier Bromatome enthält, von denen zwei im Kern substituiert, während die beiden andern am Schwefel perbromidartig angelagert sind. Ich schreibe dem Körper Formel XII zu, in Analogie zu den Bromierungsprodukten des β-Naphtols, obwohl die Stellung des zweiten Bromatoms nicht nach-

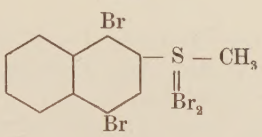
1) Ber. 45. 471, 1507, 3467, 3468, 46. 782, ferner R. Pummerer, Ber. 42. 2283, Ber. 42. 3365.

gewiesen ist. Möglicherweise kommt dem Tetrabromid auch Formel XIII zu.

XII.

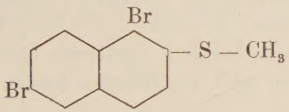


XIII.

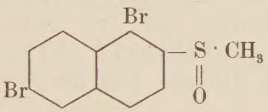


Die beiden am Schwefel addierten Bromatome des Tetrabromides sind abspaltbar. Man gelangt so zu dem 2-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfid (XIV). Mit Wasser reagiert das Bromid XII unter Austausch des addierten Broms gegen Sauerstoff, es bildet sich das 1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfoxyd (XV), das durch Bromwasserstoff in den Ausgangskörper XII zurückverwandelt wird.

XIV.



XV.

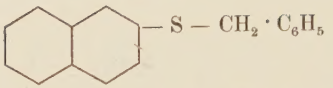


Die Einwirkung von Chlor auf das β-Naphtylmethylsulfid (IV) führt zunächst zu dem oben erwähnten 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid (XI). Bei weiterer Einwirkung gelangte ich nur zu schmierigen Produkten, die nicht fest erhalten werden konnten, und daher nicht näher untersucht wurden.

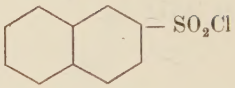
Aus der alkalischen Lösung des β-Naphtalinmerkaptans habe ich ferner noch mit Benzylchlorid den Benzyläther XVI dargestellt. Lässt man auf den Körper Chlor einwirken, so bildet sich beim Arbeiten in Chloroformlösung das unten beschriebene 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid (XIX), allerdings nur neben schmierigen Massen, die ich auch bei Einleiten von viel überschüssigem Chlor in die Chloroformlösung des Merkaptans erhielt. Die Bildung des Schwefelchlorids aus der Benzylverbindung hat deshalb Interesse, weil es auf diese Weise zum ersten Male gelungen ist, ein Schwefelchlorid zu erhalten.[1])

1) Ber. 45, 3458.

XVI.



XVII.

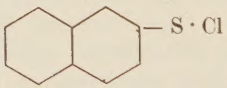


Die weiteren Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf die Chlorierungsprodukte des β-Naphtalinmerkaptans. Dabei entstehen Körper, die zu der kürzlich von Zincke und seinen Schülern entdeckten Klasse der Arylschwefelchloride gehören.[1])

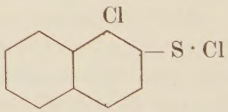
Ein solches Arylschwefelchlorid bildet sich wohl auch intermediär bei der Chlorierung in Eisessig. Man erhält hier das β-Naphtalinsulfochlorid (XVII). Eine weitere Einwirkung von Chlor findet nicht statt, ein Verhalten, das mit dem des 1-3-Phenylendimerkaptans von Zincke und Krüger[2]) übereinstimmt.

Die Schwefelchloride selbst erhält man beim Chlorieren in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Zunächst bildet sich das β-Naphtylschwefelchlorid (XVIII), dann tritt Substitution ein, es entsteht das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid (XIX). Beide Körper besitzen gelbrote Farbe, die nur von der Gruppe — SCl herrühren kann. Der

XVIII.



XIX.



Körper XVIII ist deshalb besonders von Bedeutung, weil er das erste Schwefelchlorid darstellt, das völlig frei von besonderen, die Farbe bedingenden Substituenten ist. Bei allen anderen bis jetzt dargestellten ist irgend eine andere Möglichkeit, die die Farbe bedingen könnte, gegeben. Zincke hat allerdings schon darauf hingewiesen, dass die Farbe der Schwefelchloride nur auf die Gruppe — SCl zurückzuführen sei.[3])

Während das am Schwefel haftende Chloratom des ersteren (XVIII) sich äusserst leicht abspaltet unter Bildung

---

1) Ber. 44. 769, Ann. 391, 55, Ber. 45, 3457, 3468, ferner Lehnhardt Dissertation Marburg 1912, Röse, Dissertation Marburg 1912.

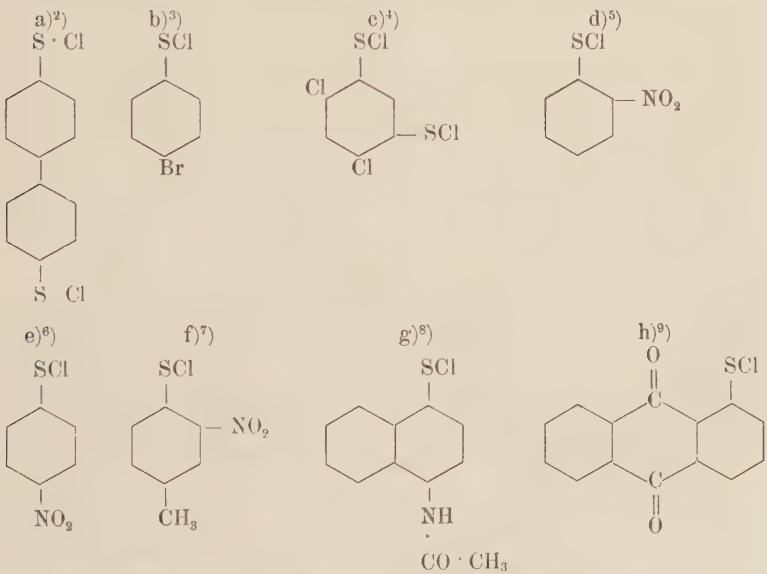
2) Ber. 45. 3469.

3) Ber. 45. 3458.

von β-β'-Dinaphtalindisulfid (II), und der Körper keine der kürzlich beschriebenen Arylschwefelchloridreaktionen zeigt, hat Verbindung XIX diese Eigenschaften in hohem Masse. Sie reagiert mit Wasser, Alkylaten, Aceton, Cyankalium, aliphatischen und aromatischen Aminen und Phenolen in der Weise wie die schon untersuchten Nitrophenylschwefelchloride. Unter Austritt von Salzsäure bilden sich sulfidartige Körper, die unten näher charakterisiert werden. Der Eintritt des negativen Chloratoms in den Kern muss also auf diese Reaktionen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Beim Durchmustern der bis jetzt untersuchten reaktionsfähigen Arylschwefelchloride zeigt es sich, dass diese alle solch negative Substituenten haben. Gleichzeitig fällt aber auf, dass je stärker negativ der Substituent, umso beständiger das Schwefelchlorid und die aus ihm erhaltenen Aether, vielleicht auch die entsprechende freie Säure,[1] sind.

Untersucht sind bis jetzt die folgenden Schwefelchloride:



1) Für die Verbindung — S · OH benutze ich den von Fries (Ber. 45. 2965) vorgeschlagen Namen Sulfensäure. 2) Ber. 45. 3457. 3) Ber. 44. 769. 4) Ber. 45. 3469 5) Ann. 391. 57. 6) Lehnhardt, Dissertation Marburg 1912. 7) Röse, Dissertation Marburg 1912. 8) Ber. 45. 472. 9) K. Fries, Ber. 45, 2965.

Keinen ausgesprochen negativen Bestandteil enthalten nur die beiden Körper a und g. Bei dem p-p'-Diphenyldischwefelchlorid (a) liegen als Derivat des Diphenyls Verhältnisse vor, die sich nicht ohne weiteres übersehen lassen. Auch wird der Körper durch das zweimalige Vorkommen der Gruppe — SCl sicherlich beeinflusst. Beim 1-Acetamino-4-Naphtylschwefelchlorid (g) ist die positive Amidogruppe durch den Acetylrest abgeschwächt, wenn nicht so gut wie beseitigt. Auch zeigen beide Körper die Schwefelchlorideigenschaften nur gegen Aceton, mit allen anderen Reagenzien, Anilin, Phenol, Naphtol u. s. f. gehen sie in die betreffenden Disulfide über.

Von den drei Nitrophenylschwefelchloriden (d, e, f) sind die mit ortho-ständiger Nitrogruppe (d, f) die beständigeren, diese muss auch in der Tat als stärker negativ wirkender Substituent aufgefasst werden als die para-ständige Nitrogruppe, wie Ostwald und seine Schüler zuerst gezeigt haben.[1])

Das α-Anthrachinonschwefelchlorid (h) ist das beständigste der bis jetzt untersuchten Schwefelchloride, von ihm aus ist es auch gelungen, die freie Säure, die dem Chlorid entspricht, und die Fries als α-Anthrachinonsulfensäure bezeichnet, zu erhalten. Hier bedingen die beiden Carbonyle die negativen Eigenschaften.

Das Schwefelchlorid b ist nicht genauer untersucht. Der Körper c ist nicht beständig, doch zeigen sich bei ihm ebenfalls die Eigenschaften der Arylschwefelchloride. Eine eingehende Untersuchung in dieser Richtung fehlt.

Das von mir erhaltene reaktionsfähige Schwefelchlorid XIX besitzt als negativen Substituenten ein ortho-ständiges Chloratom. Der Einfluss reicht hin, um das unbeständige Schwefelchlorid XVIII in ein ziemlich beständiges umzuwandeln, wenngleich sich seine Beständigkeit nicht mit der des o-Nitrophenylschwefelchlorides vergleichen lässt.

Auch der von mir dargestellte Methylester XX lässt sich in seiner Beständigkeit nicht mit den aus d, f und h erhaltenen Verbindungen vergleichen. Er ähnelt wohl dem aus Verbindung e erhaltenen.

Die freie Säure Ar-S.OH (XXI) tritt bei dem von mir untersuchten Schwefelchlorid nur momentan auf, während sie

1) Z. phys. Chem. 3. 259, 5. 285, 6, S. 289, ferner Hantsch, Ber. 32. 3068.

bei den beiden ortho-Nitrophenylschwefelchloriden (d, f) in alkalischer Lösung sich einige Minuten lang hielt.

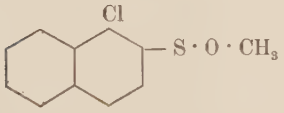
Der Einfluss der negativen Gruppe selbst auf die Reaktionsfähigkeit der Chloride kann auf zwei Weisen gedeutet werden.

Es ist einmal denkbar, dass die Gruppe Ar-S.Cl an und für sich sehr reaktionsfähig ist, also auch sehr unbeständig. Durch Einführung eines negativen Restes wird ihre Beständigkeit erhöht, und dadurch erst die typischen Reaktionen der Schwefelchloride ermöglicht. Fehlt die negative Gruppe, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Körper mit sich selbst zu gross, vielleicht auch die Haftintensität des Chloratoms am Schwefel zu gering, um die Reaktionen der Arylschwefelchloride zu ermöglichen.

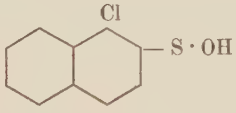
Andererseits ist aber auch denkbar, dass durch den Eintritt der negativen Gruppe die Reaktionsfähigkeit der Schwefelchloride erst bedingt wird, so dass ohne diese Substituenten die Reaktion nicht einträte.

Gegen die zweite Annahme scheint die Bildung der Acetonderivate aus den Schwefelchloriden a und g zu sprechen. Ich gebe deshalb der ersten Auffassung den Vorzug.

XX.

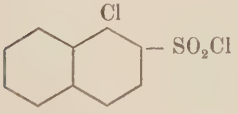


XXI.

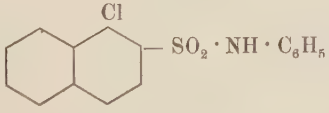


Durch Oxydation erhält man aus dem 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid das Sulfochlorid XXII, das bereits von Cleve[1]) beschrieben wurde, der es aus der 1-Amino-2-Naphtylsulfosäure dargestellt hat. Ich habe den Körper durch Ueberführung in das Anilid (XXIIa) näher charakterisiert.

XXII.



XXII a.



1) Ber. 24. 3474.

Das Sulfochlorid XXII erhält man auch, wenn man das Schwefelchlorid XIX in Eisessiglösung weiter chloriert. Die Reaktion ist schon wiederholt beobachtet.[1])

Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid zeigt, wie ich oben bemerkt habe, die Reaktionen der Arylschwefelchloride, d. h. es lässt sich in mancher Hinsicht vergleichen mit einem Säurechlorid, andererseits verhält es sich gegen Phenole und gewisse aromatische Amine wie ein Diazoniumchlorid, es tritt Salzsäure aus, und der Schwefel bindet sich an Kohlenstoff. Die hier entstehenden Verbindungen sind gut charakterisierte Sulfide, die durch Salzsäure nicht zersetzt werden, während die Verbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, durch Salzsäure in die Ausgangskörper verwandelt werden. Alle diese Kupplungsprodukte sind völlig farblos.

Durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl sollte die freie 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure (XXI) entstehen. Diese Säure ist aber nicht beständig, wie in Analogie zu den Nitroschwefelchloriden zu erwarten war. Ihre Bildung und ihr momentanes Auftreten beweist aber die intensiv gelbe Farbe, die auftritt, wenn man das Schwefelchlorid mit Alkali zersetzt.

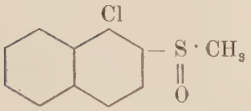
Dagegen ist es gelungen, den Methyläther XX der Verbindung XXI darzustellen, er entsteht, wenn man das Schwefelchlorid in wasserfreien Lösungsmitteln mit festem, alkoholfreiem Natriummethylat schüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt er als schwach gelbes Öl zurück. In völlig reinem Zustand habe ich den Körper nicht in Händen gehabt, doch kann über seine Konstitution kein Zweifel herrschen. Er wird durch konzentrierte Salzsäure gespalten in Methylalkohol und Schwefelchlorid. Lässt man den Methylester XX an der Luft liegen, so ist er nach kurzer Zeit zersetzt. Man erhält ein Gemisch der unten beschriebenen 1-1′-Dichlor-2-2′-Dinaphtyldisulfid (XXV) und 1-1′-Dichlor-2-2′-Dinaphtyldisulfoxyd (XXVII). Selbst über Schwefelsäure aufbewahrt, war die Verbindung in wenigen Tagen zersetzt. Ähnliche Unbeständigkeit des Methylesters hat Lehnhardt beim p-Nitrophenyloxmethylsulfid[2]) beobachtet.

1) Ann. 391, 64. Ber. 45. 3462, Röse, Dissertation S. 29, Lehnhardt, Dissertation S. 29.

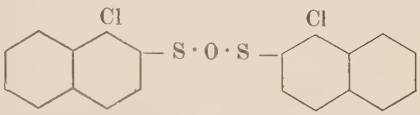
2) Dissertation, Marburg S. 32.

Der Ester ist isomer mit dem 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfoxyd (XXIII), das durch Oxydation des Methylsulfids XI erhalten wird.

XXIII.



XXIV.



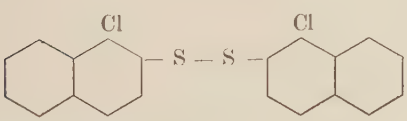
Durch Wasser, sowie Alkohol und Methylalkohol, dann durch wasserübertragende Mittel, wie Sodalösung, Barythydrat, verd. Natronlauge, wird das Schwefelchlorid XIX übergeführt in das 1-1′-Dichlor-2-2′-Dinaphtylschwefel-Oxyd (XXIV). Diesen Körper konnte ich nur schwach gelb gefärbt erhalten, obwohl eigentlich kein Grund für das Auftreten der Farbe vorliegt.

Durch Phosphorpentachlorid wird das Schwefeloxyd XXIV zurückverwandelt in das Schwefelchlorid, ein Beweis dafür, dass seine strukturelle Auffassung als Anhydrid der Sulfensäure XXI richtig ist.

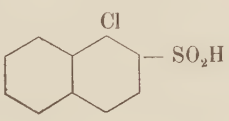
Das Schwefeloxyd kann in zweierlei Weise gespalten werden.

Erhitzt man es mit verdünnter Natronlauge, so geht es allmählich mit intensiv gelber Farbe in Lösung — Auftreten des Natriumsalzes der 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure — gleichzeitig beginnt sich aber Disulfid (XXV) abzuscheiden. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. In der alkalischen Lauge befindet sich die 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure (XXVI), die beim Ansäuern ausfällt. Die

XXV.



XXVI.



Sulfinsäure ist bereits von Gessner[1]) beschrieben, der sie aus dem 1-Chlor-2-Naphtylsulfobromid mit Zink erhielt.

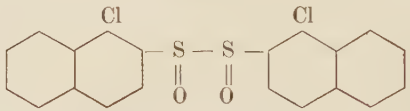
Die zweite Spaltung, die das Schwefeloxyd erfahren kann, erreicht man durch Kochen mit Eisessig; es geht dabei

1) Ber. 9. 1504.

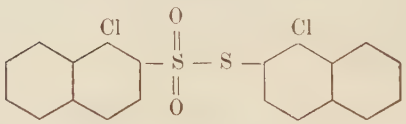
allmählich in Lösung — man beobachtet wieder das Auftreten der intensiven Gelbfärbung der Lösung, durch intermediäre Bildung der freien Verbindung Ar-S.OH — und beim Erkalten kristallisiert ein Gemisch aus, das sich wenn auch nicht quantitativ trennen liess in nahezu gleiche Mengen von 1-1′-Dichlor-2-2′-Dinaphtyldisulfid (XXV) und 1-1′-Dichlor-2-2′-Dinaphtyldisulfoxyd (XXVII).

Das Disulfoxyd XXVII habe ich dann noch dargestellt aus dem Silbersalz der Sulfinsäure XXVI und dem Schwefelchlorid (XIX). Man sollte hier eigentlich einen Körper XXVIIa erwarten, der isomer mit XXVII wäre. Es ist indessen schon lange bekannt, dass derartige

XXVII.



XXVIIa.



Sulfone mit den Disulfoxyden identisch sind. Wie Hinsberg[1]) bewiesen hat, ist die Disulfoxydformel die richtige.

Bevor ich auf den Verlauf der beiden Spaltungen des Schwefeloxyds eingehe, muss ich noch erwähnen, dass das Disulfoxyd XXVII durch Einwirkung von Alkali gespalten wird in Disulfid (XXV) und Sulfinsäure (XXVI).

Bei den beiden oben erwähnten Spaltungen des Schwefeloxyds muss als primäres Produkt die 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure (XXI) angenommen werden. Diese zersetzt sich dann je nach den Reaktionsbedingungen. Zunächst tritt Selbstreduktion eines Teiles der Sulfensäure ein, es entsteht Disulfid, dadurch wird aber der andere Teil oxydiert, es bildet sich Disulfoxyd oder Sulfinsäure. Wahrscheinlich entsteht zunächst das Disulfoxyd, und dieses wird dann durch Natronlauge hydrolytisch gespalten in Sulfinsäure und Sulfensäure.

1) Ber. 41. 2836, 4294, ferner Fromm Ber. 39. 3310.

$$C_{10}H_6Cl \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{S} \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{S} \cdot C_{10}H_6Cl + H_2O = C_{10}H_6Cl \cdot S\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ OH \end{matrix} + C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot OH$$

Die Sulfensäure zersetzt sich in derselben Weise wie oben erläutert zu Disulfid und Disulfoxyd, welch letzteres wieder Hydrolyse erleidet u. s. f. Als Endprodukt entsteht also Disulfid und Sulfinsäure.

Zusammgefasst wird die Zersetzung des Schwefeloxyds durch folgende Gleichungen dargestellt:

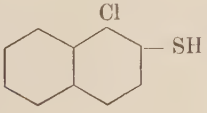
1. $C_{10}H_6Cl - S \cdot O \cdot S - C_{10}H_6Cl + H_2O = 2\,C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot OH$
2. $4\,C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot OH = C_{10}H_6Cl - S - S - C_{10}H_6Cl + C_{10}H_6Cl - \underset{\underset{O}{\|}}{S} - \underset{\underset{O}{\|}}{S} - C_{10}H_6Cl + 2\,H_2O$
3. $3\,C_{10}H_6Cl - \underset{\underset{O}{\|}}{S} - \underset{\underset{O}{\|}}{S} - C_{10}H_6Cl + 2\,H_2O = C_{10}H_6 \cdot Cl - S - S - C_{10}H_6Cl + 4\,C_{10}H_6Cl \cdot SO_2H$
4. $3\,C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot OH = C_{10}H_6Cl - S - S - C_{10}H_6Cl + C_{10}H_6Cl \cdot SO_2H + H_2O.$

Formel 2 stellt die Zersetzung des Schwefelhydroxyds in Eisessig dar, während für die Zersetzung in Natronlauge die Gleichung 4 gilt.

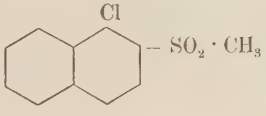
Durch Reduktion habe ich aus dem Disulfid XXV das 1-Chlor-2-Naphtylmerkaptan dargestellt (XXVIII), das der Grundkörper der aus dem Schwefelchlorid erhaltenen Verbindungen ist. Das Merkaptan wurde mit Methylsulfat in den Methylaether verwandelt, der sich als identisch erwies mit dem aus dem β-Naphtylmethylsulfoxyd mit konzentrierter Salzsäure erhaltenen Reaktionsprodukt XI, und auch bei der direkten Chlorierung des β-Naphtylmethylsulfids entstand.

Durch Oxydation geht das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid in das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfoxyd (XXIII) und Sulfon (XXIX) über. Ersteres zeigt die typischen Eigenschaften eines Sulfoxyds, es macht aus Jodkalium Jod frei und bildet mit Bromwasserstoff ein unbeständiges, nicht näher untersuchtes Perbromid. Das Sulfon ist identisch mit dem Methylaether der Sulfinsäure XXVI, den ich aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt habe.

XXVIII.

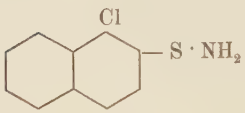


XXIX.

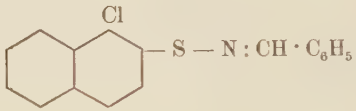


Lässt man auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid Ammoniak einwirken, so entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei Körper. Ist Ammoniak im Überschuss vorhanden, so bildet sich das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamin (XXX), dessen freie Amidogruppe durch Darstellung der Benzaldehydverbindung XXXa nach-

XXX.



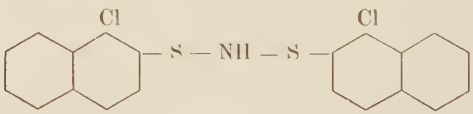
XXX a



gewiesen wurde. Dagegen gelingt es nicht, eine Acetylverbindung des Amins zu erhalten, da sich der Körper dabei in das unten beschriebene Imin (XXXI) verwandelt. Durch konzentrierte Salzsäure wird das Amin in das Schwefelchlorid übergeführt. Verdünnte Säuren lagern den Körper dagegen unter Austritt von Ammoniak in das Imin um.

Das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylimin XXXI entsteht, wenn auf überschüssiges Schwefelchlorid Ammoniak einwirkt. Denselben Körper kann man auch aus dem Amin (XXX) durch Einwirkung verdünnter Säuren, sowie durch Anreiben mit Eisessig erhalten. Das Imin ist gegen kalte Salzsäure

XXXI.

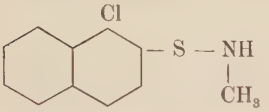


beständig, beim Kochen wird es zersetzt, man erhält die Zersetzungsprodukte des Schwefelchlorids, beziehungsweise des Schwefeloxyds, Disulfid und Disulfoxyd (XXV und XXVII).

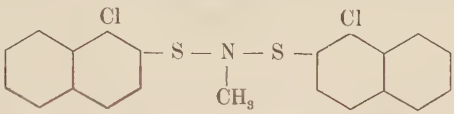
Lässt man auf das Schwefelchlorid Methylamin einwirken, so entstehen ebenfalls zwei Körper; mit überschüssigem Methylamin bildet sich das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelmethylamin (XXXII), mit überschüssigem Schwefelchlorid erhält man das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Methylimin (XXXIII), das auch aus dem Methylamin XXXII durch Einwirkung verdünnter Säuren ent-

steht, sowie als primäres Produkt beim Erwärmen mit Eisessig. Das Amin wird durch Chlorwasserstoff in Benzollösung

XXXII.



XXXIII.



in salzsaures Methylamin nnd das Schwefelchlorid gespalten. Das Imin ist in der Kälte gegen konzentrierte Salzsäure beständig, beim Erwärmen erhält man die Zersetzungsprodukte des Schwefelchlorides.

Eine eigenartige Umwandlung erfährt das Methylimin beim Kochen mit Eisessig. Es wird dabei fast quantitativ in das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid verwandelt. In der Mutterlauge bleibt das Methylamin. Diese Reaktion steht bis jetzt allein da. Sie zu deuten ist vor der Hand nicht möglich. Am nächsten liegt die Annahme, dass eine hydrolytische Spaltung entsprechend der Gleichung:

$$Ar-S-\underset{\dot{C}H_3}{N}-S-Ar + H_2O = Ar-S-O-S-Ar + H_2 \cdot N \cdot CH_3$$

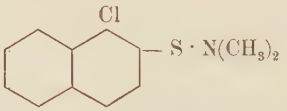
eintritt. Als Reaktionsprodukt müsste dann aber nicht Disulfid allein, sondern ein Gemisch aus gleichen Teilen Disulfid und Disulfoxyd, den Zersetzungsprodukten des Schwefeloxyds entstehen. Das ist aber nicht der Fall, sondern es entsteht bei der Reaktion fast ausschliesslich Disulfid. Daneben konnte ich nur eine ganz geringe Menge eines zweiten Produktes isolieren, das aber zum grössten Teil ebenfalls aus Disulfid bestand, dem möglicherweise etwas Disulfoxyd beigemischt war, aber dann in so verschwindend geringer Menge, dass es unmöglich als normales Spaltprodukt des Methylimins betrachtet werden kann.

Es lag nahe, den Verlauf der Reaktion auf eine durch das Methylamin bewirkte Reduktion des Schwefeloxyds oder Disulfoxyds zurückzuführen. Dann mussten diese aber durch Kochen mit Eisessig unter Zusatz von Methylamin verändert werden, resp. die normalen Zersetzungsprodukte des Schwefeloxyds nicht erscheinen. Alle Versuche, die in dieser Richtung gemacht wurden, hatten keinen Erfolg. Das Disulfoxyd bleibt beim Kochen mit Methylamin und Eisessig unverändert, das Schwefeloxyd wird in normaler Weise zersetzt in Disulfid und Disulfoxyd.

Der Versuch, die hier beschriebene Zersetzung auf das von Zincke und Farr[1]) beschriebene o-o'-Dinitrophenylschwefelmethylimin zu übertragen, hatte keinen Erfolg. Der Körper ist auch beim stundenlangen Kochen mit Eisessig völlig beständig.

Mit Dimethylamin verbindet sich das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid zu dem 1-Chlor-2-Naphtylschwefeldimethylamin (XXXIV). Der Körper wird durch Eisessig gespalten, man erhält hier die normalen Zer-

XXXIV.



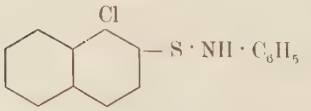
setzungsprodukte des wohl intermediär sich bildenden Schwefeloxyds, Disulfid und Disulfoxyd. In der Mutterlauge ist mit Kalilauge das Dimethylamin leicht nachweisbar. Durch konzentrierte Salzsäure wird das Dimethylaminderivat gespalten in Dimethylamin und das Schwefelchlorid, beziehungsweise dessen Zersetzungsprodukte.

Schüttelt man eine Lösung des Schwefelchlorids mit wässriger Trimethylaminlösung, so bildet sich das oben angeführte Schwefeloxyd (XXXV). Trimethylamin reagiert also wie Alkali.

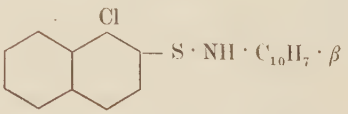
Auch mit aromatischen Aminen reagiert das Schwefelchlorid. Lässt man es unter geeigneten Bedingungen auf primäre aromatische Amine einwirken, so bilden sich Derivate, bei denen der Schwefel an den Stickstoff gebunden ist.

Dargestellt habe ich das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelanilid (XXXV), das 1-Chlor-2-Naphtylschwefel-β-Naphtalidid (XXXVI) und das 1-Chlor-2-Naphtylschwefel-α-Naphtalidid (XXXVII)

XXXV.

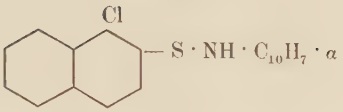


XXXVI.



1) Ann. 391, 77.

XXXVII.

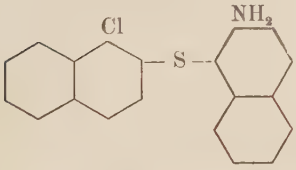


Die drei Verbindungen werden durch Salzsäure gespalten in das Schwefelchlorid bezw. seine Zersetzungsprodukte, und salzsaures Anilin, β-Naphtylamin oder α-Naphtylamin, woraus ihre Konstitution folgt.

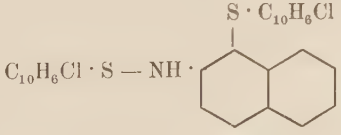
Mit β- und α-Naphtylamin entstehen dann auch wirkliche Sulfide, bei denen der Schwefel an Kohlenstoff gebunden ist. Bringt man das Schwefelchlorid in geeignetem Verhältnis in Eisessiglösung mit β-Naphtylamin zusammen, so entsteht das salzsaure Salz der Verbindung XXXVIII, aus dem leicht die freie Base erhältlich ist. Sie ist diazotierbar und bildet eine Acetylverbindung, wodurch die freie Amidogruppe sichergestellt ist. Denselben Körper erhält man auch, wenn man das β-Naphtalidid XXXVI mit Eisessig-Salzsäure erhitzt. Dabei spaltet sich primär, wie aus der auftretenden roten Farbe geschlossen werden muß, der am Stickstoff haftende Schwefelchloridrest ab, und das so entstandene Schwefelchlorid reagiert mit dem entstandenen salzsauren Naphtylamin unter Bildung von Verbindung XXXVIII.

Das 1-Chlornaphtyl-2'-Naphtylamino-2-1'-sulfid (XXXVIII) kann noch ein Molekül Schwefelchlorid binden, es entsteht der Körper XXXIX, dessen einer am Stickstoff haftender Schwefelchloridrest durch Salzsäure abspaltbar ist, unter Rückbildung von Verbindung XXXVIII.

XXXVIII.



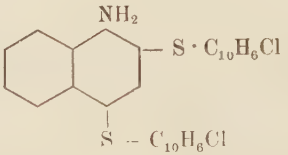
XXXIX.



Auch das α-Naphtalidid XXXVII wird durch Eisessig-Salzsäure umgewandelt in einen Körper, dessen Amidogruppe unbesetzt ist. Dieselbe Verbindung erhält man als salzsaures

Salz, wenn man das Schwefelchlorid in Eisessiglösung auf α-Naphtylamin einwirken lässt. Ihr kommt Formel XL zu.

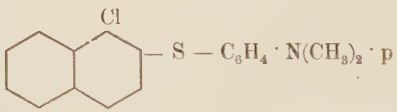
XL.



Die freie Amidogruppe wurde durch Darstellung der Acetylverbindung, sowie durch Diazotieren nachgewiesen. Ein Körper, der der aus β-Naphtylamin erhaltenen Verbindung XXXVIII entspräche, ließ sich hier nicht darstellen; das gleiche Verhalten des α-Naphtylamins gegen Schwefelchloride ist von Farr[1]) und Röse[2]) beobachtet.

Mit tertiären aromatischen Aminen entstehen ebenfalls richtige Sulfide. Hier wurde nur das mit Dimethylanilin entstehende Produkt näher untersucht. Es ist ein schön kristallisierender Körper, der mit konz. Salzsäure ein leicht lösliches Salz bildet, das durch Wasser hydrolysiert wird. Der Schwefel wird wohl in para Stellung zur Dimethylamidogruppe eingreifen (XLI).

XLI.



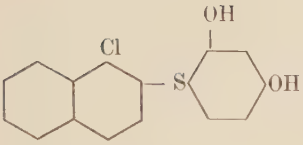
Eingehend untersucht habe ich dann noch die Einwirkung von Phenolen auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid. Dabei greift der Schwefel ebenfalls in den Kern ein, die Hydroxylgruppe bleibt intakt, wie ich durch Darstellung der Acetylverbindungen beweisen konnte. Auch sind die Körper alkalilöslich, allerdings erleiden die Alkalisalze äusserst leicht Hydrolyse.

Dargestellt habe ich die Kupplungsprodukte mit Resorcin, α- und β-Naphtol (XLII, XLIII, XLIV).

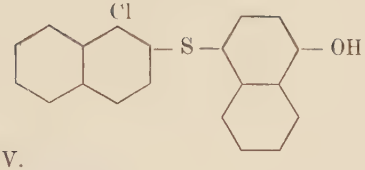
---

1) Dissertation S. 42, sowie Ann. 391, 81.
2) Dissertation S. 44.

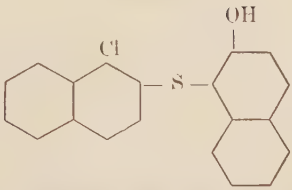
XLII.



XLIII.



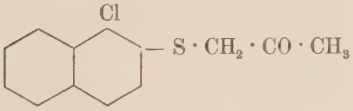
XLIV.



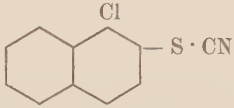
Das aus α-Naphtol dargestellte Produkt oxydiert sich an der Luft, schneller mit Bromwasser zu einem blauen Körper, der nicht näher untersucht wurde. — Der Versuch aus Verbindung XLIV Salzsäure abzuspalten, und zu einem Naphtoxthin[1]) zu gelangen, misslang.

Durch Einwirkung von Aceton habe ich aus dem Schwefelchlorid das 1-Chlor-2-Naphtylacetonylsulfid dargestellt (XLV), durch Einwirkung von Cyankalium das 1-Chlor-2-Naphtylrhodanat (XLVI).

XLV.



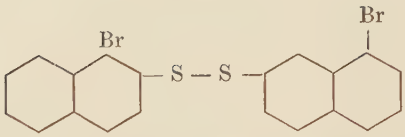
XLVI.



Schliesslich habe ich dann noch kurz die Einwirkung von Brom auf das β-Naphtalinmerkaptan untersucht. Sie

1) Ein Naphtoxthin ist von Mauthner (Ber. 39. 1341) dargestellt. Ihm kommt die Formel zu

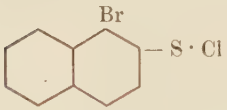
XLVII.



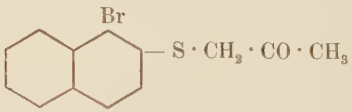
verläuft anders als die des Chlors. Hier tritt zunächst Substitution ein, man erhält das 1-1'-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid (XLVII). Es gelingt zunächst nicht, dieses Disulfid zu spalten, und so ein einfaches Schwefelbromid zu erhalten. Lässt man auf das Disulfid überschüssiges Brom einwirken, so entstehen komplizierte Körper, die auf C_{10} anscheinend 4, 5 und 6 Bromatome enthalten, von denen eines addiert ist. Näher wurden diese Verbindungen nicht untersucht. (Vergleiche den experimentellen Teil).

Dagegen gelingt es glatt, das Dibromdisulfid mit Chlor zu spalten. Es entsteht das gelbrote 1-Brom 2-Naphtylschwefelchlorid (XLVIII), dessen Chloratom gegen Aceton, Anilin, Methylamin etc. austauschbar ist. Untersucht wurde nur das 1-Brom-2-Naphtylacetonylsulfid, ein schön kristallisierender, farbloser Körper (XLIX).

XLVIII.

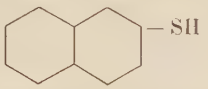


XLIX.



Experimenteller Teil.

Darstellung des β-Naphtalin-Merkaptans.



100 g β-Naphtalinsulfosaures Natrium werden mit 60 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid gemischt, und in einem Rundkolben unter öfterem Umschütteln 4 Stunden auf 125° erhitzt.[1]) Das Reaktionsgemisch wird noch heiss auf 1 kg Eis geschüttet, um die Phosphorchloride zu entfernen, zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, scharf abgesaugt, und über Nacht im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Zweimal aus Benzol oder Benzin umkristallisiert, zeigt das β-Naphtalinsulfochlorid den Smp. 76°, was mit der Angabe von Otto, Rössing und Tröger[2]) und Bourgeois[1]) übereinstimmt.

Zur Kontrolle wurde das Anilid und das Amid dargestellt. Ersteres schmilzt bei 132°, letzteres bei 217°; die gleichen Schmelzpunkte fanden Cleve[3]) und Carleson[4]) sowie Maikopar[5]).

Zur weiteren Verarbeitung auf das β-Naphtalinmerkaptan wird das rohe, trockne Sulfochlorid verwandt.

Die Reduktion des Sulfochlorids mit Zink und Salzsäure ohne Lösungsmittel, wie sie Bourgeois[1]) empfiehlt, ist ziemlich langwierig. In relativ kurzer Zeit erhält man das Merkaptan in guter Ausbeute nach folgender Vorschrift, die der von Zincke und Schütz[6]) benutzten nachgebildet ist.

---

1) Rec. Travaux chimiques **18**, (1899), 426.
2) J. pr. CH. (2) **47**. 94.
3) Bl. **25**. 258.
4) Bl. **27**. 360.
5) Z. Chem. **1869**, 711.
6) Ber. **45**, 474.

Das aus 100 g β-Naphtalinsulfosaurem Natrium erhaltene trockne Sulfochlorid wird mit 400 ccm Alkohol übergossen und ziemlich schnell in kleinen Portionen 70 g etwa 70% Zinkstaub zugegeben. Um die Reaktion in Gang zu bringen, setzt man 2 ccm konz. Salzsäure zu. Das Gemisch wird am Rührwerk solange gerührt bis die Farbe in hellgrau umgeschlagen ist, was nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde eintritt. Hierbei soll die Temperatur nicht über 40° steigen. Man giesst den dick gewordenen Brei in eine Literkochflasche, und setzt unter allmählichem Erwärmen und ständigem Umschütteln langsam in kleinen Portionen 100 ccm konz. Salzsäure und 70 g Zinkstaub zu. Zum Schlusse erhitzt man noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden. Sollte eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser noch nicht klar alkalilöslich sein, so setzt man etwas frischen Zinkstaub und einige Kubiccentimeter Salzsäure zu, und kocht kurz auf. Dies wird eventuell solange wiederholt, bis das Reaktionsprodukt klar in verdünnter Natronlauge löslich ist. Zu langes Kochen der alkoholischen Lösung ist zu vermeiden, da hierdurch die Ausbeute stark herabgesetzt wird.

Die klare Lösung wird heiss durch ein grosses Faltenfilter in $1^1/_2$ l mit Salzsäure angesäuertes Wasser filtriert, der Rückstand zweimal mit 100 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure ausgekocht und ebenfalls in verd. Salzsäure filtriert.

Das Merkaptan scheidet sich in weissen Flocken ab. Es wird nach zweistündigem Stehen abfiltriert, auf Ton getrocknet und in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vacuum destilliert. Es geht bei 15 mm bei 153—154° als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage rasch erstarrt. Ausbeute 75—80%.

Das β-Naphtalinmerkaptan ist an der Luft ziemlich beständig, und ist leichtlöslich in Chloroform, Benzol und Aether, ziemlich in Eisessig, Alkohol und Benzin. Es schmilzt bei 81°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden Krafft und Schönherr [1]) und Bourgeois [2]).

---

1) Ber. 22, 824.

2) l. c.

0,2124 g gaben 0,3089 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_8S$	Gefunden
Mol. Gew. = 160,13	
S = 20,03	19,98

Zur Kontrolle wurde die Acetylverbindung dargestellt. Sie ist leichtlöslich in allen Lösungsmitteln, und schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 53,5°, was mit der Angabe von Krafft und Schönherr[1]) übereinstimmt.

Durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Ferrichlorid etc. geht das Merkaptan in das $\beta.\beta'$-Dinaphtalindisulfid über. Man erhält das Disulfid in stark glänzenden, farblosen Blättchen, beim Umkristallisieren aus Benzol. Smp. 139,5°.[2])

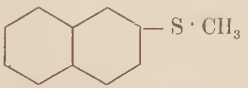
Es ist leichtlöslich in Chloroform, ziemlich in Benzol, schwer in Eisessig, Aethylalkohol und Methylalkohol.

0,1622 g gaben 0,2374 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 318,25	
S = 20,15	20,11

I. β-Naphtylmethylsulfid und Umwandlungsprodukte.

β-Naphtylmethylsulfid.[3])



5 g β-Naphtalinmerkaptan werden in 40—50 ccm 2 · n Natronlauge gelöst, und, eventuell nach dem Filtrieren, etwas mehr als die berechnete Menge Methylsulfat zugegeben. Man schüttelt 20—30 Minuten unter Wasserkühlung. Dabei scheidet sich der wasserunlösliche Methyläther in dicken, weissen Knollen ab. Er wird abfiltriert, auf Ton getrocknet, und aus Methylalkohol umkristallisiert. Durch 5—6maliges Umkristallisieren erhält man das β-Naphtylmethylsulfid in kleinen glänzenden Blättchen, die bei 63—64° schmelzen. Der Körper ist mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig, leichtlöslich in Benzol, Aether, Chloroform, Aethylalkohol und Benzin,

1) S. 26, Anm. 1.
2) Z. Chem. 1869, 711; Ber. 8, 463; J. pr. Chem. (2) 41, 220.
3) F. Kehrmann u. G. A. Sava Ber. 45, 2898.

weniger in Methylalkohol, und von unangenehmem Geruch. Ausbeute 90—95%.

0,1558 g gaben 0,2059 g $BaSO_4$	
Berechnet für $C_{11}H_{10}S$	Gefunden
Mol. Gew. = 174,15	
S = 18,16	18,42

Das β-Naphtylmethylsulfid wird in Eisessiglösung durch Wasserstoffsuperoxyd zum β-Naphtylmethylsulfoxyd und dann zum β-Naphtylmethylsulfon oxydiert. Letzteres ist identisch mit dem Methyläther der β-Naphtalinsulfinsäure, den Otto, Rössing und Tröger[1]), sowie Brugnatelli[2]) dargestellt haben.

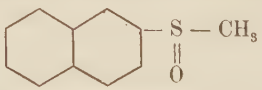
Einwirkung von Brom führt zunächst zu dem 1-Brom-2-Naphtylmethylsulfid. Mit überschüssigem Brom entsteht ein Perbromid, das zwei Atome Brom im Kern substituiert enthält.

Chlor wirkt auf das β-Naphtylmethylsulfid zunächst ebenfalls substituierend ein, bei längerer Einwirkung erhält man schmierige Produkte, aus denen sich kein einheitlicher Körper isolieren liess.

Oxydation des β-Naphtylmethylsulfids.

Lässt man auf das β-Naphtylmethylsulfid in Eisessiglösung ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so erhält man das β-Naphtylmethylsulfoxyd. Ueberschüssiges Wasserstoffsuperoxyd führt zu dem β-Naphtylmethylsulfon. Letzteres ist gegen Brom- und Chlorwasserstoff in Eisessig beständig, während das Sulfoxyd sich damit umsetzt unter Bildung des 1-Brom-2-Naphtylmethylsulfids resp. 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfids, die beide auch durch direkte Einwirkung von Brom oder Chlor auf das β-Naphtylmethylsulfid erhalten werden können.

β-Naphtylmethylsulfoxyd.



4 g β-Naphtylmethylsulfid werden in der etwa zehnfachen Menge Eisessig gelöst, und mit der berechneten Menge 30%

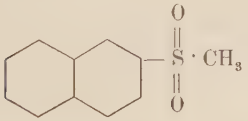
1) J. pr. Ch. (2) **47**, 102. Ann. **284**, 305.
2) Z. Kr. **28**. 196.

Wasserstoffsuperoxyds (1 Mol. = 3,2 ccm) versetzt. Nach 48stündigem Stehen in der Kälte wird das noch vorhandene überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von etwas Braunstein in gelinder Wärme zerstört, von dem braunen Rückstand abfiltriert, und auf dem Wasserbade abgedunstet. Der noch etwas braun gefärbte Rückstand wird in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst, kurze Zeit gekocht, und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfoxyd in weissen glänzenden Blättchen ab. Zur weiteren Reinigung wird es nochmals aus Methylalkohol oder Wasser umkristallisiert. Es schmilzt bei 98—99°, und ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leichtlöslich, weniger in Eisessig und Methylalkohol, schwer in Aether und Benzin. Aus Jodkalium macht es Jod frei. Mit Bromwasserstoff-Eisessig geht es fast momentan in das unten beschriebene 1-Brom-2-Naphtylmethylsulfid, mit Chlorwasserstoff-Eisessig in das ebenfalls weiter unten beschriebene 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid über. Beide Reaktionen verlaufen fast quantitativ in der Kälte.

0,1518 g gaben 0,1838 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}OS$	Gefunden
Mol. Gew. = 190,15	
S = 16,87	16,63

β-Naphtylmethylsulfon.



2 g β-Naphtylmethylsulfid werden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, und in der Kälte 3,5 ccm 30% Wasserstoffsuperoxyd zugegeben (etwas mehr als 2 Mol.). Das Reaktionsgemisch färbt sich beim Stehen schwach gelb. Nach 12 Stunden haben sich am Boden glänzende Blättchen abgesetzt, die abfiltriert, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert werden. Durch Verdunsten der Eisessigmutterlauge kann eine weitere Menge gewonnen werden. Die Ausbeute wird dann nahezu quantitativ.

Das β-Naphtylmethylsulfon schmilzt bei 142—143°. Es ist leichtlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich in Eisessig und Benzin, und stimmt in allen Eigenschaften

überein mit dem β-Naphtalinsulfinsäuremethyläther, den Otto, Rössing und Tröger sowie Brugnatelli[1]) beschrieben haben.

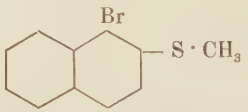
0,1212 g gaben 0,1379 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2S$	Gefunden
Mol. Gew. = 206,25	
S = 15,56	15,63

Einwirkung von Brom auf das β-Naphtylmethylsulfid.

Die Einwirkung von Brom auf das β-Naphtylmethylsulfid führt zunächst, beim Arbeiten mit abgemessener Menge, zum 1-Brom-2-Naphtylmethylsulfid. Mit überschüssigem Brom bildet sich ein Perbromid, das 1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfiddibromid, das mit Wasser in das 1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfoxyd, durch Eintragen in eine Natriumbisulfitlösung in das 1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfid übergeht.

1-Brom-2-Naphtylmethylsulfid.



2 g β-Naphtylmethylsulfid werden in 20 ccm Eisessig gelöst, und unter Kühlung langsam 0,6 ccm Brom (2 Atome) zugegeben. Das Brom wird rasch aufgenommen. Beim Stehen kristallisiert das Reaktionsprodukt in schönen farblosen Nadeln aus, die abfiltriert, und auf Ton getrocknet werden. Durch Verarbeiten der Mutterlaugen erhält man eine weitere Menge des Reaktionsproduktes, die aus Benzin umkristallisiert wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das 1-Brom-2-Naphtylmethylsulfid ist leichtlöslich in Benzol, Aether, Chloroform, ziemlich in Eisessig und Benzin, schwer in Alkohol und Methylalkohol. Es schmilzt bei 78°.

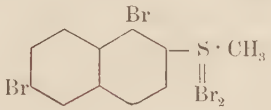
Derselbe Körper entsteht auch, wenn man das oben beschriebene β-Naphtylmethylsufoxyd in Eisessig löst, einige Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig zufügt, und nach kurzem Stehen mit Wasser ausfällt.

1) Siehe S. 28, Anm. 1 u. 2.

0,1628 g gaben 0,1204 g BgBr und 0,1469 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_9BrS$	Gefunden
Mol. Gew. = 253,06	
Br = 31,58	31,47
S = 12,67	12,40

1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfiddibromid.



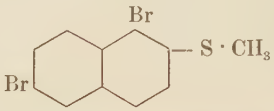
4 g β-Naphtylmethylsulfid werden in 20 ccm trocknem Chloroform gelöst und in der Kälte langsam mit Brom versetzt. Anfänglich wird das zugesetzte Brom rasch entfärbt, und es entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Sind etwa 1,8—2 ccm Brom verbraucht, so beginnt die Addition des Broms. Nach Zugabe von etwa 3,6—3,7 ccm ist überschüssiges Brom vorhanden. Lässt man kurze Zeit stehen, so scheiden sich, besonders beim Anreiben mit einem Glasstab, rotbraune Kristalle ab. Diese werden an der Saugpumpe rasch abfiltriert, dreimal mit trocknem Chloroform, dann zweimal mit absolutem Aether nachgewaschen, und zwischen gehärtetem Filterpapier abgepresst.

Das 1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfiddibromid ist äusserst unbeständig; schon im Vacuum über Schwefelsäure spaltet es Brom und Bromwasserstoff ab. An der Luft wird es rasch entfärbt. Es schmilzt bei 108—9°, wenig höher tritt Zersetzung ein. In Benzol, Chloroform und Aether ist es schwerlöslich. Wegen seiner Unbeständigkeit konnte der Körper nicht umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde daher nur eine halbe Stunde im Schwefelsäureexsikator getrocknet.

I. 0,1465 g gaben 0,2218 g AgBr und 0,0675 g $BaSO_4$
II. 0,1791 g verbrauchten 6,84 ccm 1/10 normal Natriumthiosulfatlg.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_4S$	Gefunden	
Mol. Gew. = 491,70	I	II
Br = 65,02	64,43	
S = 6,52	6,33	
abspaltbares Br = 32,50		30,50

1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfid.

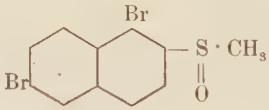


2 g des eben beschriebenen Perbromides werden langsam in 20 ccm Natriumbisulfitlauge eingetragen. Grössere Klumpen zerdrückt man mit einem Glasstabe. Es tritt rasch Entfärbung ein. Man lässt unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen, filtriert den weissen Bodenkörper ab und trocknet das Reaktionsprodukt. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man den Körper in kleinen, farblosen Nadeln vom Smp. 100°. Er ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Benzin, Aether, ziemlich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig.

0,1695 g gaben 0,1909 g AgBr und 0,1190 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_8Br_2S$	Gefunden
Mol. Gew. = 331,97	
Br = 48,15	47,93
S = 9,66	9,68

1-6-Dibrom-2-Naphtylmethylsulfoxyd.



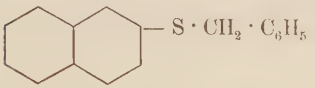
2 g des oben beschriebenen Perbromids werden mit 50 bis 60 ccm Wasser übergossen, und unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Die rotbraune Farbe verschwindet alsbald, und es bleibt ein weisses Pulver zurück, das nach dem Erkalten der wässrigen Flüssigkeit abfiltriert wird. Ausbeute 1,5 g.

Das rohe Produkt wird, nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert, in derben Kristallen erhalten, und schmilzt dann scharf bei 146°. Aus der Benzolmutterlauge kann durch Benzin eine weitere Menge ausgefällt werden. Der Körper ist leichtlöslich in Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, schwer in Alkohol, Methylalkohol und Benzin. Aus Jodkalium macht er Jod frei.

0,1583 g gaben 0,1701 g AgBr und 0,1041 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_8Br_2S$	Gefunden
Mol. Gew. = 347,97	
Br = 45,93	45,73
S = 9,22	9,03

β-Naphtylbenzylsulfid.



5 g β-Naphtalinmerkaptan werden in 40 ccm verd. Natronlauge gelöst, und 4 ccm Benzylchlorid zugegeben. Man schüttelt die Mischung eine halbe Stunde. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in dicken Klumpen ab, die abfiltriert werden. Man trocknet auf Ton, und kristallisiert den Körper aus Methylalkohol zweimal um.

Das β-Naphtylbenzylsulfid schmilzt bei 86,5—87°. Es ist leichtlöslich in Benzol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin, umkristallisierbar aus Alkohol, Methylalkohol, und Eisessig. Man erhält so kleine, schwach glänzende Blättchen.

0,1511 g gaben 0,1406 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{14}S$	Gefunden
Mol. Gew. = 250,18	
S = 12,82	12,78

Lässt man auf eine Chloroformlösung des Körpers Chlor einwirken, so nimmt die Lösung bald gelbrote Farbe an, es entsteht das unten näher beschriebene 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid, aber sehr wenig rein. Es bleibt ein rotes Oel zurück, wenn man das Lösungsmittel verdunstet, aus dem beim Anreiben mit Petrolaether nur sehr wenig Schwefelchlorid isoliert werden konnte. Das Schwefelchlorid wurde durch seinen Schmelzpunkt 65—70° als solches erkannt.

II. Einwirkung von Chlor auf das β-Naphtalinmerkaptan.

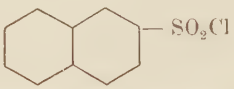
Je nach dem angewandten Lösungsmittel wirkt Chlor verschieden auf das β-Naphtalinmerkaptan ein.

Chloriert man in Eisessiglösung, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute das β-Naphtalinsulfochlorid. Eine weitere Einwirkung von Chlor tritt nicht ein.

In Chloroform oder Tetrachlorkohlenstofflösung gelangt man beim Arbeiten mit berechneter Menge Chlor (1 Mol.) zu dem β-Naphtylschwefelchlorid. Leitet man überschüssiges Chlor in die Chloroformlösung, so erhält man das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid, neben schmierigen Produkten, weshalb es sich auch hier empfiehlt mit der theoretisch nötigen Menge Chlor (2 Mol.) zu arbeiten.

Bei allen diesen Reaktionen entsteht als primäres Produkt das oben beschriebene β-β′-Dinaphtalindisulfid.

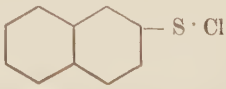
β-Naphtalinsulfochlorid.



2 gr β-Naphtalinmerkaptan werden in 20 ccm Eisessig gelöst, und in der Kälte ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Zunächst erstarrt die Lösung durch das sich abscheidende Disulfid, dann geht das Disulfid mit rotgelber Farbe in Lösung. Beim weiteren Einleiten von Chlor verschwindet allmählich die rotgelbe Färbung, die Lösung bleibt schwach gelb gefärbt. Nun lässt man noch eine Stunde stehen, und fällt das Sulfochlorid durch Eingiessen der Eisessiglösung in 200 ccm kaltes Wasser. Beim Stehen wird das Reaktionsprodukt schnell fest, und wird abfiltriert. Nach dem Trocknen kristallisiert man aus Benzin um; man erhält das Sulfochlorid in weissen, glänzenden Blättchen, vom Smp. 76°, was mit dem Schmelzpunkt des auf andere Weise erhaltenen β-Naphtalinsulfochlorids übereinstimmt. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression.

Zur Kontrolle wurde das Chlorid mit Anilin in das β-Naphtylsulfanilid übergeführt, das aus Benzol umkristallisiert bei 132° schmolz. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das oben erhaltene Anilid. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression.

β-Naphtylschwefelchlorid.



5 g β-Naphtalinmerkaptan werden, in 30 ccm trocknem Chloroform gelöst, mit 1 Molekül Chlor, das am besten aus

der berechneten Menge Kaliumpermanganat entwickelt wird, unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit chloriert Zunächst tritt wieder Abscheidung von Disulfid ein, während Salzsäure in Strömen entweicht. Nach einiger Zeit lässt die Chlorwasserstoffentwicklung nach, und das Disulfid geht mit gelbroter Farbe in Lösung.

Nach kurzem Stehen wird das Chloroform im Vacuum abgedunstet, und das zurückbleibende Schwefelchlorid auf Ton getrocknet.

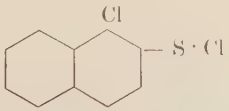
Das β-Naphtylschwefelchlorid bildet ein krystallinisches Pulver, es ist äusserst unbeständig. Selbst in trockner Luft entfärbt es sich rasch unter Entweichen von Salzsäure und Chlor. Es bildet sich als Hauptprodukt das β-β'-Dinaphtalindisulfid. Nebenbei entsteht in geringer Menge ein schwach grün gefärbter Körper, der nicht näher untersucht wurde. Es gelang nicht, den Körper umzukristallisieren, da Zersetzung eintritt. Mit Aceton, β-Naphtol, Anilin, Alkali, Alkohol bildet sich stets das β-β' Dinaphtalindisulfid.

Zur Analyse wurde im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur 6 Stunden getrocknet. Die Analysensubstanz schmolz bei 50—60°.

0,1519 g gaben 0,1063 g AgCl und 0,1816 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_7ClS$	Gefunden:
Mol. Gew. = 195,59	
Cl = 18,22	17,31
S = 16,48	16,42

1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.



5 g β-Naphtalinmerkaptan werden in 40 ccm Chloroform gelöst, und mit der aus 4 g Kaliumpermanganat entwickelten Menge Chlor (2 Mol.), die sorgfältig getrocknet wird, chloriert. Zunächst tritt Abscheidung von β-β'-Dinaphtalindisulfid ein, das dann allmählich mit gelbroter Farbe in Lösung geht. Zu Anfang und Schluss der Reaktion entweicht Chlorwasserstoff in Strömen. Die Lösung wird, am besten im Vacuum, rasch abgedunstet, und das zurückbleibende, gelbrot gefärbte Schwefelchlorid auf Ton getrocknet. Ausbeute 6, 1 g. Zur

weiteren Verarbeitung dient das so erhaltene nahezu reine Produkt.

Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid ist leicht löslich in absolutem Aether, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich in Benzin und Hexan, sowie Eisessig, doch tritt hier beim Stehen Zersetzung ein. Aus Hexan oder Benzin umkristallisiert schmilzt der Körper bei 74—75°. Er bildet kleine, harte Kristalle.

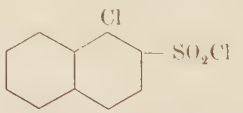
0,2147 g gaben 0,2664 g AgCl und 0,2152 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2S$	Gefunden
Mol. Gew. = 229,04	
Cl = 30,96	30,70
S = 14,00	13,77

Arbeitet man statt mit berechneter Menge Chlor mit einem Ueberschuss von Chlor, so bleibt beim Abdunsten des Lösungsmittels ein rotes Öl, das nicht fest wird. Man beobachtet dabei intensiven Geruch nach Chlorschwefel.

Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid reagiert einerseits wie ein Säurechlorid, andererseits wie ein Diazoniumchlorid. Es tritt mit Wasser, Alkali, Natriummethylat, Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen, Phenolen, Ketonen und Kaliumcyanid mehr oder weniger leicht in Reaktion. Die sich abspielenden Vorgänge sind in der Einleitung beschrieben. Die entstehenden Körper folgen unten.

1-Chlor-2-Naphtylsulfochlorid.



Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor in Eisessiglösung, geht das Schwefelchlorid in das entsprechende 1-Chlor-2-Naphtylsulfochlorid über. Am leichtesten und schnellsten geht die Oxydation in Eisessiglösung mit Chlor vor sich.

4 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden mit 30 ccm Eisessig übergossen, und ohne zu Kühlen $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Schwefelchlorid geht rasch in Lösung, und die rote Farbe verschwindet. Man lässt einige Zeit stehen, und giesst dann die Lösung in 200 ccm kaltes Wasser. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in weissen

Flocken fest ab. Es wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und zweimal aus Benzin umkristallisiert. Schöne, prismatische Nadeln, die bei 84—85° schmelzen. Cleve, der die Verbindung aus 1-Amino-2-Naphtylsulfosäure zuerst darstellte,[1]) gibt den Schmp. 80° an.

Das 1-Chlor-2-Naphtylsulfochlorid ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Eisessig, ziemlich in kaltem Alkohol.

0,1148 g gaben 0,1254 g AgCl und 0,1042 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_6O_2Cl_2S$	Gefunden
Mol. Gew. = 261,04	
Cl = 27,17	27,02
S = 12,29	12,47

Anilid: Zur näheren Charakterisierung wurde das Anilid dargestellt. 1 g 1-Chlor-2-Naphtylsulfochlorid werden mit 3 ccm Anilin übergossen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Anilin mit Salzsäure entfernt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt es bei 171—172°. Es bildet kleine, dicke Kristalle, und ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, ziemlich in Benzin, schwer in Aether und Petroläther.

0,1106 g gaben 0,0490 g AgCl und 0,0812 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 317,64	
Cl = 11,16	10,96
S = 10,10	10,09

Einwirkung von Natriummethylat auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.

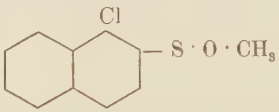
Gegen Alkylate verhält sich das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid wie ein Säurechlorid. Unter Abscheidung von Kochsalz entsteht ein Ester der hypothetischen 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure.

Dargestellt wurde nur der Methylester. Er ist sehr unbeständig, und zerfällt an der Luft rasch in die weiter unten beschriebenen 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid und 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd. Durch

1) Ber. 24, 3474.

konz. Salzsäure wird der Ester gespalten unter Bildung von Methylalkohol und dem Ausgangskörper.

1-Chlor-2-Naphtyloxmethylsulfid.



1,5 g reines 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 20 ccm Hexan gelöst und allmählich unter ständigem Umschütteln ein Ueberschuss von alkoholfreiem, trocknem Natriummethylat zugegeben, bis die Lösung völlig entfärbt ist. Man filtriert von dem abgeschiedenen Natriumchlorid ab, und dunstet die Lösung in einem kleinen Kolben auf dem Wasserbade ein. Es bleibt das Reaktionsprodukt als dickes, fast farbloses Öl zurück, das auch in der Kältemischung nicht erstarrt.

Konzentrierte Salzsäure bildet das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid zurück (Schmp. 60—70°). Gegen Wasser ist der Körper sehr unbeständig. Beim Stehen an feuchter Luft wird er nach wenigen Stunden schon fest, es hat sich das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid und das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd, die Zersetzungsprodukte der 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure gebildet. Auch im Exsikkator über Schwefelsäure zersetzt sich der Körper nach einigen Tagen.

Zur Analyse wurde der ölige Körper im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin 3 Stunden getrocknet, er enthielt dann immer noch etwas Lösungsmittel, wie die etwas zu niedrig gefundenen Analysenzahlen zeigen.

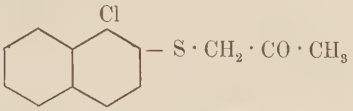
0,2547 g gaben 0,1500 g AgCl und 0,2483 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_9OClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 224,60	
Cl = 15,80	14,57
S = 14,29	13,39

Das 1-Chlor-2-Naphtyloxmethylsulfid ist isomer mit dem 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfoxyd, das weiter unten beschrieben ist.

Einwirkung von Aceton auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.

1-Chlor-2-Naphtylacetonylsulfid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden mit 10 ccm Aceton übergossen, und zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung geht das Chlorid fast farblos in Lösung. Man lässt erkalten und verdunstet das überschüssige Aceton bei gewöhnlicher Temperatur. Der Rückstand wird aus Benzol-Benzin umkristallisiert. Man erhält so schöne Nadeln, die bei 70,5° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich in Aether und Alkohol, schwer in Benzin.

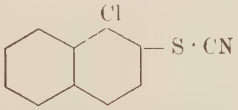
0,1554 g gaben 0,2052 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{11}OClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 250,62	
S = 12,80	12,84

Behandelt man das 1-Chlor-2-Naphtylacetonylsulfid mit Phenylhydrazin, so bildet sich ein Hydrazon, das aus Alkohol umkristallisiert in glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen.

Einwirkung von Cyankalium auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.

1-Chlor-2-Naphtylrhodanat.



1 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden heiss in 15 ccm Eisessig gelöst, und 0,5 g trocknes pulverisiertes Cyankalium zugegeben. Die Lösung verliert rasch die rote Farbe des Schwefelchlorids, und das gebildete Kaliumchlorid scheidet sich ab. Nach kurzem Stehen wird mit 30 ccm

Wasser versetzt, und das abgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert. Ausbeute 1 g.

Das Rohprodukt wird in Benzin gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das 1-Chlor-2-Naphtylrhodanat in kleinen Kristallwarzen ab. Es ist farblos und schmilzt bei 118—119° nach vorherigem Erweichen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aether und Chloroform, ziemlich in Alkohol, schwer in Methylalkohol und Benzin.

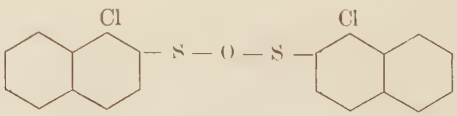
0,1675 g gaben 0,1112 g AgCl und 0,1792 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_6NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 219,52	
Cl = 16,15	16,42
S = 14,60	14,70

Einwirkung von Wasser, Alkali, Alkohol und Eisessig auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.

Lässt man auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid Wasser, Alkohol, Methylalkohol, oder wasserübertragende Mittel, wie Soda, Pottaschelösung, auch stark verdünnte Natronlauge, Barythydrat einwirken, so entsteht das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Oxyd. Durch Natronlauge geht die Reaktion leicht in der unten beschriebenen Weise weiter.

1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Oxyd.



Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am zweckmässigsten nach folgender Vorschrift:

5 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 70 bis 100 ccm Benzin gelöst und mit ca. 100 ccm 1-n-Natriumkarbonatlösung $^1/_4$ Stunde geschüttelt. Die hellrote Farbe des Schwefelchlorids verschwindet rasch, und das Reaktionsprodukt scheidet sich hellgelb ab. Es wird scharf abgesaugt, und auf Ton von anhaftenden Flüssigkeitsteilchen abgepresst. Der pulvrige Körper wird mit warmem Wasser zweimal gewaschen. Für die folgenden Umsetzungen wurde das so gereinigte, nahezu reine Schwefeloxyd verwandt.

Zur Analyse wurde das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Oxyd aus Toluol, in dem es ziemlich löslich ist, zweimal umkristallisiert. Dabei muss zu langes Kochen der Toluollösung vermieden werden, da sonst das Schwefeloxyd sich unter Dunkelfärbung der Lösung zersetzt. In reinem Zustand schmilzt der aus Toluol in kleinen, harten, hellgelben Kriställchen erhaltene Körper bei 149° unter Schwarzfärbung. Er ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Auch in siedendem Toluol löst er sich nur im Verhältnis 1 zu 15.

0,1703 g gaben 0,1200 g AgCl und 0,1996 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{12}OCl_2S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 403,06	
Cl = 17,59	17,43
S = 15,91	16,10

Durch Alkali und Eisessig wird das Schwefeloxyd in der unten näher beschriebenen Weise zersetzt. Dabei entsteht als Zwischenprodukt das Natriumsalz, resp. die freie 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure, die an der intensiv gelben Farbe der Lösung erkannt wird. Die Zersetzungsprodukte sind farblos.

Behandelt man das Schwefeloxyd mit Phosphorpentachlorid, so wird es in das Schwefelchlorid verwandelt. Die Reaktion ist ein Beweis für die Auffassung des Körpers als Anhydrid der hypothetischen Sulfensäure.

Man mischt zu diesem Zwecke etwa gleiche Teile Schwefeloxyd und Phosphorpentachlorid in einem Proberohr. Dabei färbt sich die Masse gelbrot durch das gebildete Schwefelchlorid. Man zieht dieses mit Chloroform aus, und verdunstet das Lösungsmittel im Vacuum, wobei sich das gebildete Phosphoroxychlorid mitverflüchtigt. Der gelbrot gefärbte Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Das gebildete Schwefelchlorid wurde so an seinem Schmelzpunkt, 74—75°, sowie durch Ueberführen in das unten beschriebene 1-Chlor-2-Naphtyl-p-Dimethylanilidosulfid, Smp. 120—121° erkannt.

Bromwasserstoff-Eisessig wirkt auf das Schwefeloxyd ein unter Bildung der unten beschriebenen Eisessigzersetzungsprodukte, 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid und 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd. Da Eisessig allein in derselben Weise wirkt, scheint eine Einwirkung von

Bromwasserstoff nicht stattzufinden. Damit im Einklang steht auch die Tatsache, dass es auf keine Weise gelungen ist, ein einfaches Schwefelbromid zu erhalten.

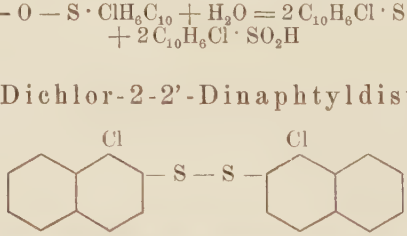
Zersetzung des 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Oxyds mit überschüssiger Natronlauge. Ueberführung in das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid und die 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure.

Erwärmt man das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Oxyd mit überschüssiger Natronlauge, so nimmt die Flüssigkeit zunächst intensiv gelbe Farbe an, es bildet sich das Natriumsalz der 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure. Dieses ist aber nicht beständig, sondern zersetzt sich sofort weiter, es scheidet sich das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid ab, und in der Lösung bleibt die 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure als Natriumsalz, und kann durch Ausfällen mit Salzsäure leicht gewonnen werden.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$3\,C_{10}H_6Cl\cdot S-O-S\cdot ClH_6C_{10}+H_2O=2\,C_{10}H_6Cl\cdot S-S\cdot ClH_6C_{10}+2\,C_{10}H_6Cl\cdot SO_2H$$

1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid.



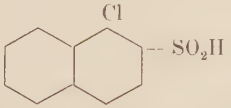
4 g 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyd werden mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet und mit 40 ccm 1-n-Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit nimmt intensiv gelbe Farbe an, die aber rasch verschwindet. Schon nach wenigen Minuten ist das gesamte Schwefeloxyd umgewandelt, am Boden hat sich das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid als weisser Körper abgesetzt. Man lässt erkalten, filtriert von dem ausgeschiedenen Disulfid ab. Dieses wird getrocknet, und aus Eisessig zweimal umkristallisiert. Man erhält es so in dünnen, glänzenden, farblosen Blättchen, die bei 141—142° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, ziemlich in Chloroform, schwer in Benzin, Alkohol und Methylalkohol. Mit konz. Schwefelsäure zeigt es keinerlei Farbreaktion, während das

β-β'-Dinaphtalindisulfid sich damit unter Bildung des Naphthianthrens umsetzt.[1])

0,1601 g gaben 0,1177 g AgCl und 0,1965 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{30}H_{12}Cl_2S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 387,16	
Cl = 18,32	18,19
S = 16,57	16,68

1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure.



Das oben erhaltene alkalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure in dicken weissen Flocken aus, die nach kurzem Stehen abfiltriert werden. Man wäscht mehrmals mit verdünnter Salzsäure nach, trocknet auf dem Wasserbad, und kristallisiert zweimal aus Eisessig um. Man erhält die Sulfinsäure so in kleinen, dünnen, sich filzig anfühlenden Nadeln, die bei 138—139° unter Schwarzfärbung schmelzen.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aether, ziemlich in Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Aus Sodalösung macht sie Kohlensäure frei.

Der Körper ist schon einmal von Gessner[2]) beschrieben worden.

Zur Analyse wurde im Vacuum bei 50° getrocknet, höhere Temperatur verträgt der Körper nicht auf längere Zeit. Er zersetzt sich dabei unter Schwarzfärbung.

0,1032 g gaben 0,0656 g AgCl und 0,1068 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_7O_2ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 226,58	
Cl = 15,65	15,74
S = 14,15	14,22

Methylester: 0,8 g 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure werden in der eben erforderlichen Menge verd. Ammoniak gelöst und, eventuell nach dem Filtrieren, mit einem kleinen Ueberschuss (0,5 g) von Silbernitrat in 5 ccm Wasser gelöst versetzt. Das

1) Fries und Volk, Ber. 42, 1175.
2) Ber. 9, 1504.

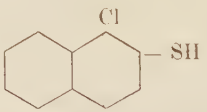
sich abscheidende Silbersalz der Sulfinsäure wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das trockne Salz wird in 20 ccm Methylalkohol verteilt, und mit 0,4 ccm Jodmethyl (1 Mol.) versetzt. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein. Zur Vollendung wird am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde erhitzt und heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäuremethylester in schönen langen Nadeln ab, die schon völlig rein sind. Durch Fällen der Mutterlange mit Wasser und Umkristallisieren aus Methylalkohol kann eine weitere Menge gewonnen werden. Der Körper schmilzt bei 139—140°, und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Er ist identisch mit dem 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfon, das durch Oxydation des unten beschriebenen 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfids mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd gewonnen wird.

0,1533 g gaben 0,0912 g AgCl und 0,1520 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_9O_2ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 240,60	
Cl = 14,74	14,72
S = 13,33	13,59

Reduktion des 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfids zum 1-Chlor-2-Naphtylmerkaptan. Ueberführung in das zugehörige Methylsulfid, und Oxydationsprodukte des 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfids.

1-Chlor-2-Naphtylmerkaptan.

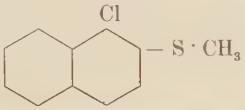


2 g des oben beschriebenen 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfids werden mit 30 ccm Alkohol übergossen und mit 2 g Zinkstaub und etwas konz. Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles in Lösung gegangen und eine herausgenommene Probe nach dem Ausfällen mit Wasser klar in Alkali löslich ist, was etwa $^1/_2$ Stunde erfordert. Die Lösung wird in verdünnte Salzsäure filtriert. Das Merkaptan scheidet sich beim Stehen in der Kälte bald fest ab. Nun wird abfiltriert, zur Reinigung in

Methylalkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Lässt man die Lösung in einem offenen Becherglas über Nacht stehen, so scheidet sich das 1-Chlor-2-Naphtylmerkaptan in kleinen, stark glänzenden, rhombischen Kristallen ab, die bei 56—57° schmelzen. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1269 g gaben 0,939 g AgCl und 0,1542 g $BaSO_4$	
Berechnet für $C_{10}H_7ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 194,59	
Cl = 18,22	18,31
S = 16,48	16,69

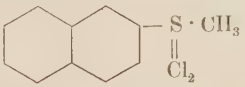
1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylmerkaptan werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylsulfat in alkalischer Lösung geschüttelt. Der Methyläther scheidet sich alsbald fest ab. Nach 2 stündigem Stehen wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid kristallisiert in farblosen Blättchen, die bei 80—81° schmelzen. Es ist in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Benzin, Chloroform leicht löslich.

Derselbe Körper entsteht auch bei der direkten Chlorierung des β-Naphtylmethylsulfids in Eisessiglösung, wenn man mit berechneter Menge Chlor arbeitet. Dabei geht die Reaktion, wie aus dem momentanen Auftreten der gelben Farbe beim Eintritt des Chlors in die Eisessiglösung geschlossen werden muss, über das Perchlorid,



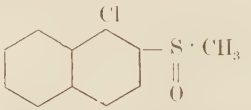
das sich aber sofort umlagert. Ferner entsteht das chlorierte Methylsulfid auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf das β-Naphtylmethylsulfoxyd, wie ich schon oben kurz erwähnt habe. Man löst zu diesem Zweck 0,5 g des Sulfoxyds in 10 ccm Eisessig, und gibt 1 ccm konz. Salzsäure zu. Nach kurzem Stehen wird mit Wasser ausgefällt, und aus Methylalkohol umkristallisiert.

0,1654 g aus dem Merkaptan mit Methylsulfat dargestellte Substanz gaben 0,1117 g AgCl und 0,1822 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_9SCl$	Gefunden
Mol. Gew. = 208,60	
Cl = 17,02	16,81
S = 15,38	15,23

Durch Oxydation geht das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid in das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfoxyd, und dann in das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfon über. Letzteres ist identisch mit dem oben beschriebenen Methylester der 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure.

1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfoxyd.



Man stellt das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfoxyd am besten dar durch Oxydation des 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfids in Eisessiglösung mit Wassersoffsuperoxyd. Doch erhält man es auch bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, oder durch Addition von 2 Bromatomen an das 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid und Zersetzung mit Wasser.

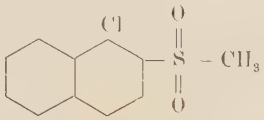
1 g chloriertes Methylsulfid wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und die berechnete Menge 30 % Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Nach mehrtägigem Stehen wird noch vorhandenes überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von etwas Braunstein zerstört und das Lösungsmittel abgedunstet. Den öligen Rückstand löst man unter Zusatz von etwas Tierkohle in heissem Wasser auf. Beim Erkalten kristallisiert das Sulfoxyd in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen, die bei 102—3° schmelzen.

Der Körper macht aus Jodkalium Jod frei, und bildet mit Bromwasserstoff in Eisessig übergossen, ein Perbromid, das nicht näher untersucht wurde.

0,1383 g gaben 0,0880 g AgCl und 0,1462 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_9OClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 224,60	
Cl = 15,80	15,74
S = 14,29	14,52

1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfon.



0,5 g 1-Chlor-2-Naphtylmethylsulfid werden mit wenig Eisessig in Lösung gebracht, und ein Ueberschuss von 30% Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Man lässt einige Tage stehen. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man dann den Körper fest. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt er bei 140—141°. Er bildet schöne lange Nadeln und ist identisch mit dem Methyläther der 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure. Eine Mischprobe zeigte keinerlei Schmelpunktdepression. Von einer Analyse wurde deshalb abgesehen.

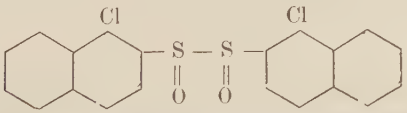
Zersetzung des 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyds mit Eisessig. Bildung von 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid und 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd.

Erhitzt man das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyd längere Zeit mit Eisessig, so färbt sich die Lösung intensiv gelb, was wohl ebenfalls mit dem Auftreten der freien 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure zusammenhängt. Nach kurzer Zeit ist alles gelöst, und die Farbe verschwindet fast ganz. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch von 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid und 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd ab.

Die Reaktion verläuft nach der empirischen Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6Cl\cdot S-O-S\cdot ClH_6C_{10} = C_{16}H_6Cl\cdot S-S\cdot ClH_6C_{10} + C_{10}H_6Cl\cdot S(=O)-S(=O)\cdot ClH_6C_{10}$$

1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd.



1,5 g 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyd werden in 25 ccm Eisessig verteilt und am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde

zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei intensiv gelb, und allmählich geht das Schwefeloxyd in Lösung. Nach 25—30 Minuten ist alles gelöst, gleichzeitig blasst die Farbe stark ab. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab, die zum grösseren Teil aus Blättchen bestehen (0,9 g). Man filtriert an der Saugpumpe, und kristallisiert das Gemisch aus Eisessig um. Jetzt besteht der auskristallisierende Körper fast nur aus Blättchen, die bei 136—137° schmelzen. Kristallisiert man nun nochmals aus Eisessig um, so erhält man den Körper in schönen Blättchen vom Smp. 141—2°. Es liegt das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid vor, wie auch Mischschmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse zeigten.

0,1237 g gaben 0,0917 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{12}Cl_2S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 387,16	
Cl = 18,32	18,34

Das oben erhaltene Filtrat der Eisessigreaktionsflüssigkeit wird abgedunstet. Es bleiben 0,45 g zurück. Dieser Rückstand wird in der Kristallisationsmutterlauge des oben erhaltenen Gemisches heiss gelöst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, weisse, prismatische Kristalle ab, die sich an dem Licht intensiv gelb färben, ohne dass eine merkliche Veränderung in ihren sonstigen Eigenschaften sich zeigt. Nochmals aus Eisessig oder Benzin umkristallisiert schmilzt der Körper bei 152—3°. Er macht aus Jodkalium Jod frei, und ist identisch mit dem aus dem Silbersalz der 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure und dem 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid dargestellten 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd.

I. 0,1581 g gaben 0,1051 g AgCl und 0,1802 g $BaSO_4$
II. 0,1130 g gaben 0,0770 g AgCl und 0,1258 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2Cl_2S_2$	Gefunden	
Mol. Gew. = 419,16	I	II
Cl = 16,92	16,45	16,87
S = 15,30	15,66	15,29

(Substanz II ist aus dem Silbersalz der Sulfinsäure hergestellt.)

Darstellung des Disulfoxyds aus der Sulfinsäure.

Das wie oben beschrieben dargestellte Silbersalz der 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure wird in Benzol verteilt mit der theoretischen Menge 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid versetzt. Man erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden, filtriert von dem abgeschiedenen Silberchlorid ab und

versetzt die heisse Lösung mit Benzin bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd in noch etwas rötlichen Kristallen ab. Man kristallisiert aus Benzol-Benzin unter Zusatz von etwas Tierkohle um.

Man erhält so das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd in farblosen, prismatischen Nadeln, die bei 152—3° schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem aus dem 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyd durch Zersetzung mit Eisessig erhaltenen. Der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression. Er ist leichtlöslich in Benzol, Toluol und Chloroform, ziemlich in Eisessig und Benzin, schwer in Alkohol. In seiner Löslichkeit unterscheidet er sich nur wenig von dem 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid. Es ist deshalb auch unmöglich, die beiden nebeneinander entstehenden Körper quantitativ zu trennen.

Kocht man das Disulfoxyd mit verd. Natronlauge, so spaltet es sich und es entsteht das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid neben der 1-Chlor-2-Naphtylsulfinsäure. Auch hier tritt als Zwischenprodukt, nach der intensiv gelben Farbe zu urteilen, die 1-Chlor-2-Naphtylsulfensäure auf.

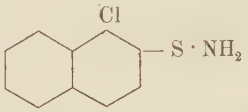
Einwirkung von Ammoniak und aliphatischen Aminen auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.

Lässt man auf das Schwefelchlorid Ammoniak einwirken, so entsteht bei Überschuss von Ammoniak das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamin, bei Überschuss von Schwefelchlorid das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefelimin. Die freie Aminogruppe des ersteren kann durch Einwirkung auf Benzaldehyd nachgewiesen werden.

In derselben Weise wirkt Methylamin ein. Mit überschüssigem Methylamin entsteht das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelmethylamin, mit überschüssigem Schwefelchlorid bildet sich das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefelmethylimin.

Mit Dimethylamin entsteht das 1-Chlor-2-Naphtylschwefeldimethylamin, Trimethylamin reagiert nur unter Bildung des oben beschriebenen 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyds.

1-Chlor-2-Naphtylschwefelamid.



2,5 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 30 ccm wasserfreiem Aether gelöst und langsam zu 30 ccm 25 % Ammoniak, das mit einer Schicht Aether bedeckt ist, unter ständigem Schütteln zugegeben. Dabei nimmt die Aetherlösung intensiv rote Farbe an. Nach dem Abtrennen des Ammoniaks schüttelt man zweimal mit Wasser, um das Ammoniak zu entfernen, und trocknet die Aetherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nun wird der Aether abgedunstet, am besten im Vacuum, und das zurückbleibende, halbfeste, intensiv rot gefärbte Reaktionsprodukt mit kaltem Methylalkohol behandelt. Dabei geht das Amin in Lösung, während das rote Nebenprodukt als schmierige Masse zurückbleibt. Aus der methylalkoholischen Lösung wird der Körper durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Man erhält ihn auf diese Weise fast farblos, in kleinen, amorphen Flocken.

Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamin ist leichtlöslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, aus Benzin kann man es umkristallisieren, doch tritt dabei immer Rotfärbung auf. Es kristallisiert in kleinen, dicken Nadeln. Der Körper färbt sich bei 95° rot, bei 105° beginnt Zersetzung, und erst bei 160° schmilzt er wenig scharf.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methylalkohol umgefällt.

I. 0,1561 g gaben 0,1047 g AgCl und 0,1732 g $BaSO_4$.
II. 0,2931 g gaben 17,2 ccm N bei 20° und 733 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_8NClS$	Gefunden	
Mol. Gew. = 209,60	I	II
Cl = 16,92	16,59	
S = 15,30	15,24	
N = 6,68	—	6,63

Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamin wird durch konz. Salzsäure gespalten in Ammoniak und 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid. Durch verdünnte Säuren sowie Eisessig wird es in das unten beschriebene 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefelimin verwandelt. Alle diese Reaktionen vollziehen sich schon in der Kälte.

Benzaldehydverbindung: $C_{10}H_6Cl.S.N:CH.C_6H_5$. 1 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamin werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 ccm Benzaldehyd versetzt. Man lässt über Nacht stehen. Am anderen Morgen hat sich die Schiff'sche Base in kleinen, harten, etwas rötlich gefärbten Kristallen abgeschieden. Durch Fällen mit Wasser kann man noch eine weitere Menge ausfällen. Zur Reinigung löst man in Alkohol und setzt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Beim Stehen scheidet sich die Benzaldehydverbindung fast farblos in mikroskopisch kleinen Nädelchen vom Smp. 106—7° ab. Der Körper ist leichtlöslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, ziemlich in Alkohol, Methylalkohol und Benzin.

Zur Analyse wurde durch zweimaliges Umfällen gereinigt. Auch so ist des Körper noch schwach rot gefärbt und nicht völlig rein.

0,1057 g gaben 0,0495 g AgCl und 0,0857 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{12}NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 297,64	
Cl = 11,91	11,59
S = 10,78	11,14

1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefelimin.

Behandelt man das oben beschriebene 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamin mit kaltem Eisessig, so wandelt es sich in das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefelimin um.

Leichter ist der Körper direkt aus dem Schwefelchlorid erhältlich.

2,5 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 30 ccm wasserfreiem Aether gelöst und in der Kälte langsam trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Die Lösung wird zunächst schmutzig grün, dann braunrot, zuletzt rein rot, während sich ein roter Niederschlag, bestehend aus Salmiak, dem Imin und dem schon oben erwähnten roten Nebenprodukt, bildet. Ist in der Aetherlösung überschüssiges Ammoniak vorhanden, so unterbricht man das Einleiten und filtriert den Niederschlag nach kurzem Stehen ab. Er wird zweimal mit Wasser gewaschen und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 1,8 g.

Beim Verdunsten der Aetherlösung erhält man eine kleine Menge des 1-Chlor-2-Naphtylschwefelamins, verunreinigt durch das rote Nebenprodukt und etwas Imin, wovon man auf die oben angegebene Weise trennen kann.

Um das Schwefelimin zu reinigen, überschüttet man es mit der etwa 4fachen Menge Tetrachloraethan, in dem es ziemlich löslich ist, und erhitzt zum Sieden. Die siedende Suspension versetzt man mit der doppelten Menge Benzol und filtriert heiss. Das Imin bleibt auf dem Filter und wird mit Benzol ausgewaschen. Es ist so gereinigt nahezu farblos. Wiederholt man die angegebene Reinigungsmethode nochmals, so ist der Körper nur noch ganz schwach rosa gefärbt. Gänzlich farblos konnte er nicht erhalten werden.

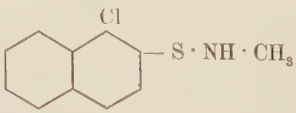
Verdunstet man die Tetrachloraethan-Benzollösung, so bleibt ein intensiv rot gefärbter Rückstand, der bei 160° unscharf schmilzt.

Das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefelimin ist in allen Lösungsmitteln schwerlöslich, mit Ausnahme von siedendem Xylol und Tetrachloraethan. Aus letzteren beiden Lösungsmitteln scheidet es sich beim Erkalten in roten, amorphen Flocken ab. Es schmilzt bei 213—4°. Gegen konz. Salzsäure ist es in der Kälte beständig. Erhitzt man es mit Salzsäure, so bilden sich unter momentaner Rotfärbung Zersetzungsprodukte des Schwefelchlorids, Disulfid und Disulfoxyd. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich blauschwarz unter Zersetzung.

I. 0,1599 g gaben 5,9 ccm N bei 17° und 751 mm Druck.
II. 0,1584 g gaben 0,1129 g AgCl und 0,1840 g $BaSO_4$
(Die Substanz zur Analyse II ist aus dem Amin mit Eisessig dargestellt.)

Berechnet für $C_{20}H_{13}NCl_2S_2$		Gefunden
Mol. Gew. = 402,17	I	II
Cl = 17,63	—	17,63
S = 15,95	—	15,96
N = 3,48	4,29	—

1-Chlor-2-Naphtylschwefelmethylamin.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 20 ccm wasserfreiem Aether gelöst und langsam zu einer 30 % wäss-

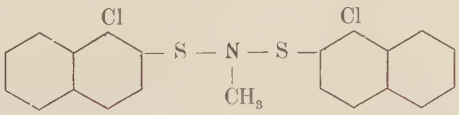
rigen Methylaminlösung (3 ccm) unter ständigem Schütteln zufliessen lassen. Die Lösung wird im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Reaktionsprodukt als rot gefärbte, halbfeste Masse zurück, die beim Anreiben mit Methylalkohol fest wird. Zur Reinigung löst man in 20 ccm Methylalkohol, filtriert und versetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Lässt man in einem offenen Becherglase einige Stunden stehen, so scheidet sich das Methylaminderivat in mikroskopisch kleinen Blättchen ab.

Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelmethylamin schmilzt bei 89—90°. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, ziemlich in Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Benzin und Petrolaether. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in das unten beschriebene Imin verwandelt. Daneben entsteht etwas von einem schwerlöslichen Körper, der an seinem Schmelzpunkt, 141—2° unter Schwarzfärbung, als Schwefeloxyd erkannt wurde. Durch konz. oder gasförmige Salzsäure wird das Amin in die Ausgangskörper gespalten.

0,1074 g gaben 0,0686 g AgCl und 0,1128 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 223,62	
Cl = 15,86	15,80
S = 14,34	14,43

1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Methylimin.



Zu einer Lösung von 2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid in 20 ccm absoluten Aether gibt man langsam, tropfenweise unter ständigem Umschütteln 1,5 ccm einer 30% wässrigen Methylaminlösung. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in weissen Flocken ab. Man schüttelt zweimal mit Wasser und filtriert. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade getrocknet, und aus Benzol oder Benzol-Benzin umkristallisiert. Ausbeute 1,6 g.

Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Methylimin bei

177—8°. Es bildet kleine, glänzende Blättchen und ist leichtlöslich in Chloroform, Toluol und Benzol, schwer in Alkohol, Methylalkohol und Aether, ziemlich in Benzin. Durch konzentrierte Salzsäure wird das Imin in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme tritt weitergehende Zersetzung ein.

0,1289 g gaben 0,0884 g AgCl und 0,1470 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{15}NCl_2S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 416,19	
Cl = 17,04	16,97
S = 15,41	15,67

In eigenartiger Weise wird das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefel-Methylimin durch Eisessig gespalten. Es entsteht als Hauptprodukt das oben beschriebene 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid.

Einwirkung von Eisessig: Man geht am besten von dem 1-Chlor-2-Naphtylschwefelmethylamin aus, das zunächst in das Imin verwandelt wird. Das Imin scheidet sich als farbloser Körper zuerst ab, geht aber dann beim Erwärmen langsam in Lösung. Man kocht solange, bis alles gelöst ist; beim Erkalten scheidet sich das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid in schwach rot gefärbten, glänzenden Blättchen ab, die bei 138—140°, also nur wenig tiefer als das reine Disulfid (Smp. 141—2°) schmolzen. Ein weiteres Produkt konnte bei der Reaktion nicht isoliert werden. Es wurde zwar durch Ausfällen der Mutterlauge noch eine kleine Menge eines etwas tiefer schmelzenden Körpers erhalten, doch scheint hier ein Gemisch vorzuliegen, das Stickstoff frei ist, aber zum grössten Teil ebenfalls aus Disulfid besteht. Daneben ist wohl etwas 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd vorhanden, denn das Gemisch färbt sich am Sonnenlicht schwach gelb und gibt auch mit Jodkalium schwache Jodreaktion.

Die Mengenverhältnisse zeigt folgender Versuch.

0,56 g des Methylaminderivates wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, und $^1/_4$ Stunde gekocht. Beim Erkalten scheiden sich 0,33 g Disulfid ab. Durch Fällen mit Wasser erhält man 0,14 g des oben erwähnten Gemisches, das aus Eisessig umkristallisiert eine kleine Menge eines bei 143—4° schmelzenden Körpers ergab.

Der Versuch, die analoge Spaltung bei dem von Zincke und Farr[1]) beschriebenen o-o'-Dinitrophenylschwefel-

1) Ann. 391, 77.

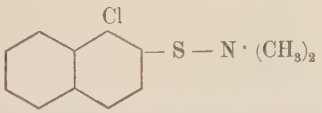
Methylimin durchzuführen, hatte negativen Erfolg. Der Körper ist gegen Eisessig auch beim mehrstündigen Kochen beständig.

Versuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs: Um den eigenartigen Verlauf der Reaktion aufzuklären, untersuchte ich die Einwirkung von Methylamin in Eisessiglösung auf das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtylschwefeloxyd, sowie auf das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd, die, wie ich in der Einleitung erläutert habe, bei normalem Reaktionsverlauf als Zwischenprodukte entstehen sollten.

0,5 g Schwefeloxyd wurden mit 20 ccm Eisessig und 2 ccm 30 % Methylaminlösung übergossen und $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Es trat Lösung unter Auftreten der früher erwähnten gelben Farbe ein. Beim Erkalten schied sich ein Gemisch von Disulfid und Disulfoxyd aus. Es hat also keinerlei Einwirkung von Methylamin stattgefunden.

0,5 g 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfoxyd wurden mit 20 ccm Eisessig und 2 ccm 30 % Methylamin übergossen und $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Das Disulfoxyd geht in Lösung, beim Erkalten scheidet es sich unverändert wieder ab. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, auch das Verhalten gegen Jodkalium, waren ganz dasselbe des Ausgangskörpers.

1-Chlor-2-Naphtylschwefeldimethylamin.



2 g 1-Chlor-2-Naphtyschwefelchlorid werden in 20 ccm wasserfreiem Aether gelöst, und mit 2,5 ccm 33 % wässriger Dimethylaminlösung geschüttelt. Die wässrige Schicht wird abgetrennt, mit Wasser die Aetherlösung zweimal gewaschen, getrocknet und im Vacuum abgedunstet. Es bleibt ein rot gefärbtes Oel zurück, das auf keine Weise fest erhalten werden konnte. Es wurde deshalb flüssig analysiert.

0,1915 g gaben 0,1152 g AgCl und 0,1870 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{12}NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 237,64	
Cl = 14,92	14,97
S = 13,50	13,42

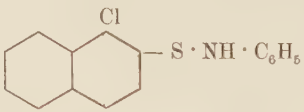
Einwirkung von aromatischen Aminen auf das 1-Chlor-2-Naphtyl-Schwefelchlorid.

Mit primären aromatischen Aminen reagiert das Schwefelchlorid, indem es in die Amidogruppe eingreift. Die entstehenden Körper werden durch Salzsäure in die Ausgangskörper gespalten. Untersucht wurden hier die Einwirkung von Anilin, α- und β-Naphtylamin.

Mit den beiden Naphtylaminen entstehen dann noch wirkliche Sulfide, bei denen der Schwefel an Kohlenstoff gebunden ist. Mit β-Naphtylamin wurde auch eine gemischte Verbindung erhalten.

Lässt man tertiäre Amine auf das Schwefelchlorid einwirken, so greift der Schwefel ebenfalls in den Kern ein. Hier wurde nur das Einwirkungsprodukt von Dimethylanilin dargestellt.

1-Chlor-2-Naphtylschwefelanilid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 5 ccm Benzol gelöst und etwas mehr als die theoretische Menge reines Anilin (2 Mol.) zugegeben. Schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen wird die Lösung entfärbt und salzsaures Anilin scheidet sich ab. Von diesem wird abfiltriert, und die Benzollösung abgedunstet. Der Rückstand wird beim Anreiben mit Methylalkohol, in dem das überschüssige Anilin gelöst bleibt, rasch fest. Ausbeute 2,1 g.

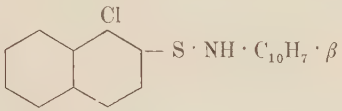
Das Rohprodukt wird aus Benzin umkristallisiert. Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelanilid kristallisiert in prismatischen Nadeln, die bei 132° schmelzen. Es ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol, schwerer in kaltem Methylalkohol und Benzin. Durch konz. Salzsäure wird der Körper in salzsaures Anilin und das Schwefelchlorid gespalten. Man erhält aber stets dessen Zersetzungsprodukte, Disulfid und Disulfoxd.

I. 0,1926 g gaben 0,1608 g $BaSO_4$

II. 0,1192 g gaben 0,0594 g AgCl und 0,0998 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{12}NClS$	Gefunden	
Mol. Gew. = 285,64	I	II
Cl = 12,41	—	12,32
S = 11,23	11,47	11,50

1-Chlor-2-Naphtylschwefel-β-Naphtalidid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 20 ccm Benzol gelöst, und 2,5 g β-Naphtylamin in 10 ccm Benzol zugegeben. Die Farbe des Schwefelchlorides verschwindet fast momentan, und salzsaures Naphtylamin scheidet sich ab. Man erhitzt noch kurze Zeit zum Sieden und filtriert heiss. Das Filtrat wird abgedunstet und der ölige Rückstand mit Benzin angerieben. Das Reaktionsprodukt wird, so behandelt, rasch fest. Zur Reinigung kristallisiert man aus Benzol-Benzin zweimal um.

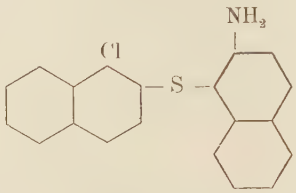
Das 1-Chlor-2-Naphtylschwefel-β-Naphtalidid bildet kleine Nädelchen, die bei 132—133° schmelzen. Es ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Aether, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzin. Mit konz. Salzsäure wird es in die Ausgangskörper gespalten, man erhält die Zersetzungsprodukte des Schwefelchlorides neben salzsaurem β-Naphtylamin. Mit diazotiertem Anilin kuppelt der Körper zu einem hellroten Farbstoff.

Erhitzt man ihn mit Eisessig-Salzsäure, so wird er in das unten beschriebene 1-Chlornaphtyl-2'-Naphtylamino-2-1'-sulfid verwandelt.

0,1192 g gaben 0,0514 g AgCl und 0,0892 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 335,65	
Cl = 10,56	10,67
S = 9,56	9,71

1-Chlornaphtyl-2'-Naphtylamino-2-1'-sulfid.



Der Körper kann einmal dargestellt werden aus dem oben beschriebenen durch Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure, dann aber auch direkt aus β-Naphtylamin und dem Schwefelchlorid, wenn man die beiden Komponenten in molekularem Verhältnis in Eisessiglösung zusammenbringt.

1 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefel-β-Naphtalidid wird mit 10 ccm Eisessig übergossen, und 1 ccm mit Salzsäuregas gesättigter Eisessig zugegeben. Man erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Die Lösung färbt sich zunächst intensiv gelbrot, die Farbe verschwindet aber bald, und beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Amins ab. Dieses wird abfiltriert, in Alkohol heiss gelöst und mit einigen Tropfen 25% Ammoniak versetzt. Beim Stehen scheidet sich das 1-Chlornaphtyl-2'-Naphtylamino-2-1'-sulfid in fast farblosen, kleinen Kristallen ab. Diese werden abfiltriert und auf dem Wasserbade getrocknet.

Zur Darstellung aus dem Schwefelchlorid verfährt man folgendermassen:

1 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden mit 0,65 g β-Naphtylamin in 20 ccm Eisessig kurze Zeit erwärmt. Sollte sich das entstandene salzsaure Salz nicht abscheiden, so versetzt man nach dem Erkalten mit wenig Wasser, filtriert das in kleinen Nadeln auskristallisierende Salz ab, löst in Alkohol und setzt wenig konzentriertes Ammoniak zu. Die freie Base scheidet sich beim Erkalten der warmen alkoholischen Lösung ab.

Aus Benzin Benzol umkristallisiert, erhält man den Körper in schönen prismatischen Kristallen, die bei 183—184° schmelzen. Er ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, schwer in Benzin und Alkohol, ziemlich in Eisessig. In Eisessiglösung ist er mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotierbar. Die Diazolösung kuppelt mit alkalischer β-Naphtollösung zu einem roten Farbstoff.

0,1122 g gaben 0,0476 g AgCl und 0,0798 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}NClS$	Gefunden:
Mol. Gew. = 335,65	
Cl = 10,56	10,67
S = 9,53	9,71

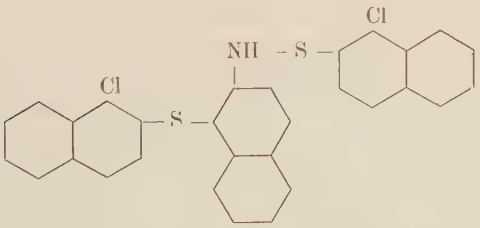
Diacetylverbindung: 1 g des oben beschriebenen Körpers wird mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Anhydrid mit Wasser zersetzt. Die Acetylverbindung wird rasch fest und wird abfiltriert. Nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert erhält man die Verbindung in mikroskopischen Nadeln, die bei 153—154° schmelzen. Sie ist leichtlöslich in Benzol und Chloroform, ziemlich in Eisessig und Alkohol, sowie Benzin. Wie die Analyse zeigt, entsteht die Diacetylverbindung. Ebensolche Diacetylverbindungen haben auch Zincke und Farr[1]) sowie Lehnhardt[2]) beobachtet.

0,1116 g gaben 0,0390 g AgCl und 0,0628 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 419,68	
Cl = 8,45	8,65
S = 7,64	7,73

Einwirkung von 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid auf das 1-Chlornaphtyl-2'-Naphtylamino-2-1'-Sulfid.

Verbindung:



0,85 g 1-Chlornaphtyl-2'-Naphtylamino-2-1'-Sulfid, die doppelte theoretische Menge, werden in 10 ccm Benzol gelöst, und mit einer Benzollösung von 0,29 g 1-Chlor-2-Naphtyl-

1) Ann. 391, S. 83, sowie Farr. Diss. S. 46.
2) Diss. S. 51.

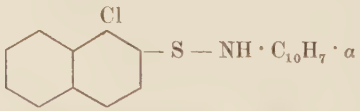
schwefelchlorid versetzt. Man erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Dabei scheidet sich das salzsaure Salz des Naphtylaminosulfides in kleinen Nadeln aus. Von diesen wird heiss filtriert. Das Filtrat versetzt man mit etwa derselben Menge Benzin. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in fast farblosen dünnen Nädelchen ab. Aus Benzin-Benzol (1 : 3) umkristallisiert schmilzt der Körper bei 187—188° unter Schwarzfärbung und Zersetzung. Er ist leichtlöslich in Benzol, schwer in Alkohol, Benzin, ziemlich in Eisessig.

Erwärmt man die Verbindung mit Eisessig-Salzsäure, so wird ein Schwefelchloridrest abgespalten, und man erhält das salzsaure Salz des oben beschriebenen Naphtylaminosulfids, aus dem man leicht die freie Base darstellen kann. Sie wurde aus Benzin umkristallisiert, und schmolz dann bei 182°. Der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression. Daneben entstehen die Zersetzungsprodukte des Schwefelchlorides.

0,1557 g gaben 0,0842 g AgCl und 0,1414 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{30}H_{19}NCl_2S_2$	Gefunden:
Mol. Gew. = 528,22	
Cl = 13,43	13,38
S = 12,14	12,48

1-Chlor-2-Naphtylschwefel-α-Naphtalidid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid in 20 ccm Benzol werden mit 2 Mol. α-Naphtylamin, in 20 ccm Benzol gelöst, versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert heiss vom abgeschiedenen salzsauren α-Naphtylamin, und dunstet das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur ab. Das zurückbleibende Oel wird beim Anreiben mit Benzin nach einiger Zeit fest. Man kristallisiert aus Benzin-Benzol (1 : 2) um.

So erhält man das 1-Chlor-2-Naphtylschwefel-α-Naphtalidid in kleinen harten, farblosen Kriställchen, die bei 154° schmelzen. Sie sind leichtlöslich in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. Durch konz. Salzsäure wird der Körper in die Ausgangskörper gespalten, man erhält die

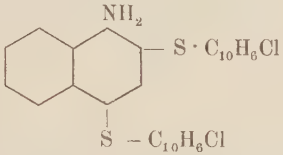
Zersetzungsprodukte des Schwefelchlorides. Mit diazotiertem Anilin kuppelt er zu einem roten Farbstoff.

0,1033 g gaben 0,0431 g AgCl und 0,0739 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}NClS$	Gefunden:
Mol. Gew. = 335,65	
Cl = 10,56	10,32
S = 9,56	9,83

Einwirkung von 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid auf α-Naphtylamin in Eisessiglösung.

Verbindung:



1 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid wird in 10 ccm Eisessig heiss gelöst und zu 0,5 g α-Naphtylamin in 3 ccm Eisessig zugegeben. Die Farbe des Schwefelchlorids verschwindet fast momentan, doch tritt gleichzeitig eine blaurote Färbung auf, die das Verschwinden der Schwefelchloridfarbe undeutlich macht. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der Verbindung ab. Dieses wird abfiltriert und nach dem Trocknen in Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung versetzt man mit einigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks, wodurch die Base in Freiheit gesetzt wird. Durch allmählichen Zusatz von Wasser erhält man den Körper kristallinisch. Zur Reinigung wird er nochmals umgefällt. Man erhält ihn so fast farblos. Er schmilzt bei 85—87° und ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin.

In Eisessig lässt er sich diazotieren. Die Diazoverbindung kuppelt mit β-Naphtol zu einem roten Farbstoff.

0,1087 g gaben 0,0588 g AgCl und 0,0937 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{30}H_{19}NCl_2S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 528,22	
Cl = 13,43	13,38
S = 12,14	11,84

Acetylverbindung:

Die Acetylverbindung wird am besten direkt aus dem salzsauren Salz dargestellt.

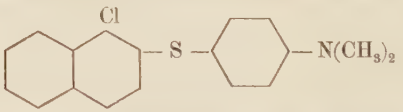
1 g salzsaures Salz wird mit 2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und nach Hinzufügen von etwas wasserfreiem Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und die bald fest werdende Acetylverbindung abfiltriert. Nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 144—5°. Er bildet mikroskopisch kleine Nadeln, und ist in Benzol und Chloroform leicht, in Benzin, Alkohol und Eisessig schwerer löslich.

0,0991 g gaben 0,0502 g AgCl und 0,0843 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{32}H_{21}ONCl_2S_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 558,24	
Cl = 12,70	12,52
S = 11,49	11,68

Einwirkung von Dimethylanilin auf das Schwefelchlorid.

1-Chlor-2-Naphtyl-p-Dimethylaminophenylsulfid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 15—20 ccm Benzol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Dimethylanilin (2 Mol.) zugegeben. Die Lösung wird schon in der Kälte rasch entfärbt. Zum Schlusse erhitzt man auf dem Wasserbade noch kurze Zeit, und dunstet dann das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ab. Es bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, das mit Methylalkohol angerieben, rasch erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin schmilzt der Körper scharf bei 120—121°. Prismatische Kristalle, leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aether und Eisessig, schwerer in Aethylalkohol und Benzin, sehr schwer in Methylalkohol. In konz. Salzsäure löst er sich unter Salzbildung auf, doch wird das Salz sehr leicht hydrolytisch gespalten, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die freie Verbindung ab. Das salzsaure Salz wird dagegen in kleinen Nadeln erhalten, wenn

man einen Tropfen konz. Salzsäure zu einer heissen, konzentrierten Eisessiglösung zugibt.

0,1537 g gaben 0,0711 g AgCl und 0,1161 g $BaSO_4$

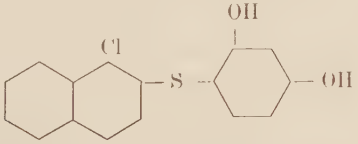
Berechnet für $C_{18}H_{16}NClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 313,67	
Cl = 11,30	11,44
S = 10,20	10,38

Einwirkung von Phenolen auf das 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid.

Die Einwirkung von Phenolen erfolgt weniger leicht, als die der Amine. Während die Reaktion dort fast momentan in der Kälte zu Ende geht, muss man hier immer längere Zeit erhitzen. Der Schwefel greift immer in den Kern ein, die Hydroxylgruppe bleibt intakt, wie durch Darstellung der Acetylderivate nachgewiesen wurde. Auch bleibt der Phenolcharakter in Bezug auf die Löslichkeit in Alkalien gewahrt, allerdings erleiden die Alkalisalze leicht Hydrolyse.

Untersucht wurde die Einwirkung von Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol. Die drei letztgenannten geben gut definierbare Körper. Mit Phenol tritt die Reaktion wohl ein, doch war das Reaktionsprodukt nicht in fester Form zu erhalten.

1-Chlor-2-Naphtyl-o-p-dioxyphenylsulfid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 30 ccm Benzol gelöst, und mit 1 g Resorcin, das in 10 ccm Benzol verteilt ist, gemischt. Das Gemisch wird am Rückflusskühler 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entweicht Salzsäure, und die gelbrote Farbe des Schwefelchlorids verschwindet. Die Lösung wird abgedunstet, zur Entfernung überschüssigen Resorcins mit Wasser ausgekocht, und nach dem Trocknen aus Benzin-Benzol (3 : 1) umkristallisiert.

Das 1-Chlor-2-Naphtyl-o-p-Dioxyphenylsulfid bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei 153—154° schmelzen. Der Körper ist leichtlöslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether,

ziemlich in Benzol, schwer in Benzin. In verdünntem Alkali ist er löslich, die Lösung ist farblos.

0,1870 g gaben 0,0891 g AgCl und 0,1397 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 302,62	
Cl = 11,72	11,79
S = 10,60	10,26

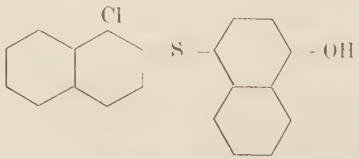
Acetylverbindung:

0,5 g des Körpers werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Anhydrid mit Wasser zersetzt, die ölig abgeschiedene Acetylverbindung ausgeäthert, der Aetherauszug mit Pottasche getrocknet und der Aether abgedunstet. Die Acetylverbindung bleibt fest zurück und wird aus Benzin umkristallisiert, woraus sie beim Stehen in kleinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskristallisiert, die bei 83—84° schmelzen. Der Körper ist leichtlöslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Aether, schwerer in Benzin. Durch konzentriertes Alkali wird er verseift.

0,1231 g gaben 0,0450 g AgCl und 0,0733 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 386,65	
Cl = 9,17	9,04
S = 8,29	8,18

1-Chlornaphtyl-1'-Naphtol-2-4'-sulfid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden in 30 ccm Benzol gelöst, mit 1,26 g α-Naphtol (1 Molekül) versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung verschwindet allmählich die rote Farbe des Schwefelchlorids. Das Lösungsmittel wird bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, am besten im Vacuum. Der Rückstand, eine dickbreiige Masse, wird in viel Methylalkohol gelöst. Durch langsamen Zusatz von Wasser scheidet man

das Reaktionsprodukt in weissen Flocken ab, die abfiltriert werden. Zur Reinigung löst man den Körper in Methylalkohol, und versetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Lässt man die Lösung in einem offenen Becherglase über Nacht stehen, so hat sich anderen Morgen das 1-Chlornaphtyl-1'-Naphtol-2-4'-sulfid in kleinen Nadeln abgeschieden, die bei 116—118° nach vorherigem Sintern schmelzen. Die Verbindung ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig, ziemlich in Methylalkohol und Benzin. In 2-n-Natronlauge löst sie sich nur beim Erwärmen, beim Erkalten sowie auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Körper unverändert wieder ab. An der Luft, sowie durch Oxydationsmittel wird er blau gefärbt. Diese Reaktion ist am besten bei Zusatz von etwas Bromwasser zur alkalischen Lösung zu beobachten. Das Oxydationsprodukt scheidet sich dabei in blaugrünen Flocken ab, die durch Reduktionsmittel entfärbt werden.

Auch durch zwei- und dreimaliges Umkristallisieren aus verd. Methylalkohol konnte der Körper nicht völlig rein erhalten werden.

I. 0,1117 g gaben 0,0457 g AgCl und 0,0815 g $BaSO_4$
II. 0,1182 g gaben 0,0487 g AgCl und 0,0863 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{13}OClS$	Gefunden	
Mol. Gew. = 336,63	I	II
Cl = 10,53	10,12	10,19
S = 9,53	10,02	10,03

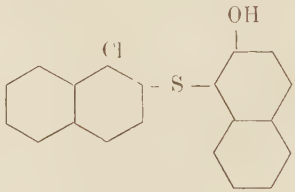
Acetylverbindung:

0,5 g des β-Naphtolproduktes werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Man rührt mit einem Glasstab das Gemenge durch, bis alles gelöst ist, und versetzt mit Wasser. Das sich ölig abscheidende Reaktionsprodukt wird beim Anreiben mit einem Glasstabe fest, und wird abfiltriert. Aus Benzin umkristallisiert erhält man die Acetylverbindung in kleinen, harten Kriställchen, die bei 138—9° schmelzen. Der Körper ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aether, schwerer in Alkohol, schwer in Methylalkohol und Benzin. Durch Bromwasser wird er nicht verändert.

0,1268 g gaben 0,0474 g AgCl und 0,0804 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2ClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 378,65	
Cl = 9,37	9,25
S = 8,47	8,71

1-Chlornaphtyl-2'-Naphtol-2-1'-sulfid.



2 g 1-Chlor-2-Naphtylschwefelchlorid werden mit 1,2 g β-Naphtol innig gemischt, und unter ständigem Umrühren aus dem Wasserbade trocken 10 Minuten lang erhitzt. Es entweicht Salzsäure in Strömen. Man löst das fast farblose Reaktionsgemisch in der Wärme in wenig Alkohol und etwas 2-n-Natronlauge, giesst in viel Wasser, wobei das Reaktionsprodukt sich in weissen Flocken abscheidet. Es wird abfiltriert, getrocknet, und aus Benzin umkristallisiert. Man erhält den Körper so in kleinen Kristallwarzen, die aus farblosen Nadeln bestehen. Nochmals aus Benzol-Benzin umkristallisiert, erhält man grosse, schön ausgebildete Nadeln, die bei 142,5—143° schmelzen. Der Körper ist leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol, ziemlich in Eisessig und Methylalkohol, schwer in Benzin.

Das 1-Chlornaphtyl-2'-Naphtol-2-1'-Sulfid wird nur von konz. Alkali gelöst. Aus dieser Lösung wird der Körper durch Wasser gefällt. Gegen gelinde Oxydationsmittel, wie Bromwasser, ist er beständig.

Der Versuch, aus dem Körper Salzsäure abzuspalten, um zu einem Naphtoxthin zu gelangen, misslang. Es wurde auch beim längeren Kochen mit Anilin, Chinolin, alkoholischem Kali, stets das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

0,1764 g gaben 0,0727 g AgCl und 0,1242 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{13}OClS$	Gefunden
Mol. Gew. = 336,63	
Cl = 10,53	10,20
S = 9,53	9,67

Acetylverbindung:

1 g β-Naphtolkupplungsprodukt werden mit der 4 fachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, die sich fest abscheidende Acetylverbindung abfiltriert, und aus Benzin oder Methylalkohol umkristallisiert. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leichtlöslich. Er schmilzt bei 123,5—124,5°.

0,1827 g gaben 0,0697 g AgCl und 0,1147 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2ClS$	Gefunden:
Mol. Gew. = 378,65	
Cl = 9,37	9,44
S = 8,47	8,63

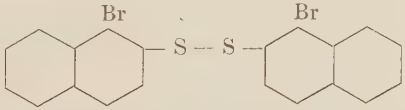
Einwirkung von Brom auf das β-Naphtalinmerkaptan.

Die Einwirkung von Brom verläuft wesentlich anders als die des Chlors. Zunächst bildet sich auch hier das β-β'-Dinaphtalindisulfid. Dieses wird aber nicht wie bei der Einwirkung von Chlor gespalten zu dem entsprechenden Schwefelbromid, sondern bei der weiteren Einwirkung tritt Substitution ein, es entsteht das 1-1'-Dibrom-2-2¹-Dinaphtyldisulfid. Dieses Dibromderivat reagiert mit Brom weiter, wobei Körper entstehen, die bis zu 6 Bromatome auf C_{10} berechnet enthalten. Ein Teil des Broms ist addiert, und tritt leicht aus.

Aehnliche Produkte entstehen, wenn man auf das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid Brom im Ueberschuss einwirken lässt.

Dagegen gelingt es glatt das 1'-1-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid mit Chlor zu spalten. Es bildet sich das 1-Brom-2-Naphtylschwefelchlorid, das als Schwefelchlorid reagiert. So entsteht mit Aceton das 1-Brom-2-Naphtylacetonylsulfid.

1-1'-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid.



2,5 g β-Naphtalinmerkaptan werden in 20 ccm Chloroform gelöst und allmählich unter Kühlung $1^1/_2$ Mol. Brom zu-

gegeben. Zunächst tritt unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung Abscheidung von β-β'-Dinaphtalindisulfid ein, das beim weiteren Zusatz von Brom unter intensiver Bromwasserstoffentwicklung und starker Erwärmung in Lösung geht. Man lässt einige Zeit stehen. Dabei scheidet sich das 1-1'-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid in noch schwach braun gefärbten, schönen Blättchen ab. Es wird abfiltriert. Die Mutterlauge liefert beim Abdunsten noch eine weitere Menge des Reaktionsproduktes. Ausbeute 3,6 g.

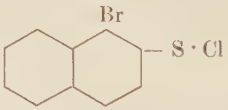
Zur Reinigung kristallisiert man aus Benzol um. Man erhält so farblose glänzende Blättchen vom Smp. 161—162°. Das 1-1'-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid ist leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich in Benzol, schwer in Benzin, Alkohol, Aether und Eisessig.

0,2135 g gaben 0,1669 g AgBr und 0,2105 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{12}S_2Br_2$	Gefunden
Mol. Gew. = 476,08	
Br = 33,57	33,86
S = 13,47	13,54

Mit Traubenzucker und Natronlauge ist das Disulfid reduzierbar zum 1-Brom-2-Naphtylmerkaptan, das aus Alkohol umkristallisiert, bei 52° schmolz.

1-Brom-2-Naphtylschwefelchlorid.

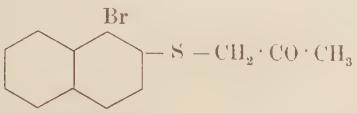


2 g 1-1'-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid wurden mit der berechneten Menge Chlor, das aus Kaliumpermanganat entwickelt wurde (1 Mol.), in 15 ccm Chloroform chloriert. Das Lösungsmittel wurde im Vacuum abgedunstet. Es bleiben intensiv gelbrot gefärbte Blättchen, die aus Hexan umkristallisiert bei 82—83° schmolzen.

0,1401 g gaben 0,1643 g AgCl und AgBr, die im Chlorstrom geglüht 0,1414 g AgCl lieferten, sowie 0,1129 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_6ClBrS$	Gefunden
Mol. Gew. = 273,50	
Cl = 12,97	11,93
Br = 29,22	29,38
S = 11,73	11,07

1-Brom-2-Naphtylacetonylsulfid.



Das nach der obigen Vorschrift erhaltene Schwefelchlorid wurde mit Aceton übergossen und kurze Zeit erhitzt. Von etwas sich abscheidendem Dibromdisulfid wird abfiltriert, und die Lösung mit Wasser versetzt. Es scheidet sich das Reaktionsprodukt zunächst ölig ab. Beim Durcharbeiten mit Alkohol wird es rasch fest. Der Körper wird aus Petroläther umkristallisiert. Er ist farblos und schmilzt bei 70—72°.

In Benzol, Benzin, Chloroform und Aether ist er leicht löslich, schwerer in Alkohol, und Petroläther.

0,0820 g gaben 0,0525 g AgBr und 0,0638 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{11}OBrS$	Gefunden
Mol. Gew. = 295,08	
Br = 27,08	27,25
S = 10,87	10,69

Weitere Einwirkung von Brom auf das 1-1'-Dibrom 2-2'-Dinaphtyldisulfid.

Hier entstehen, wie schon gesagt, verschiedene Körper, für welche sich aber vorläufig keine Strukturformeln aufstellen lassen.

Bei einem Versuche wurden 2 g 1-1'-Dibrom-2-2'-Dinaphtyldisulfid in 30—40 ccm Chloroform verteilt und 1,5 ccm Brom zugegeben. Das Disulfid geht in Lösung. Am anderen Tag haben sich intensiv braunrot gefärbte harte Nadeln abgesetzt, die man auf Ton trocknet. Der Körper schmilzt bei 152° unter lebhafter Brom- und Bromwasserstoffabgabe. Er ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich mit Ausnahme von Xylol, in dem er sich beim Kochen zersetzt.

Nach der Analyse enthält der Körper 6 Bromatome auf C_{10}, von denen eines mit Natriumthiosulfat titrierbar ist. Dies macht die empirische Formel $C_{10}H_2Br_6S$, oder $C_{20}H_4Br_{12}S_2$ wahrscheinlich (vermutlich liegt ein Disulfid vor, das zwei Atome Brom addiert hat).

I. 0,2210 g gaben 0,3917 g AgBr und 0,0829 g $BaSO_4$
II. 0,1871 g verbrauchten mit Jodkalium in Chloroformlösung geschüttelt 2,92 ccm 1/10 n Natriumthiosulfatlösung.

Berechnet für $C_{10}H_2Br_6S$	Gefunden
Br = 75,68	75,43
S = 5,06	5,15
abspaltbar Br = 12,31	11,28

Der Körper wird von Aceton, Dimethylanilin, Anilin in neutralen Lösungsmitteln entfärbt. Dabei spaltet sich Bromwasserstoff ab. Auch durch Reduktionsmittel wie Zinnchlorür, Natriumbisulfit, Zinkstaub, Kupferpulver wird er in einen farblosen Körper überführt, der aber nicht einheitlich schien.

Das mit Dimethylanilin entstehende Produkt wurde näher untersucht.

2 g des Hexabromderivates werden mit 20 ccm Benzol übergossen und ein kleiner Ueberschuss von Dimethylanilin zugegeben. Das rote Schwefelchlorid wird rasch entfärbt und geht völlig in Lösung. Zum Schlusse wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet und der ölige Rückstand mit Methylalkohol angerieben. Das Reaktionsprodukt bleibt ungelöst und wird rasch fest. Es wird auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Kleine glänzende Blättchen, die sich bei 110° grün färben und scharf bei 141—142° schmelzen, unter Braunfärbung und Bromwasserstoffabgabe. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Xylol, ziemlich in Eisessig (unter Grünfärbung) und Benzol, schwer in Alkohol und Methylalkohol, Benzin und Aether.

Durch konz. Schwefelsäure wird der Körper rot gefärbt, dabei spaltet sich Bromwasserstoff ab. In konz. Salzsäure ist der Körper unlöslich.

Die Analyse deutet darauf hin, dass aus dem Hexabromid 2 Atome Brom (!) ausgetreten sind, ausserdem ist der Dimethylanilinrest eingetreten. Eine Strukturformel aufzustellen, ist unmöglich.

I. 0,1548 g gaben 0,1915 g AgBr und 0,0501 g $BaSO_4$
II. 0,1551 g gaben 0,1926 g AgBr und 0,0514 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}NBr_4S$	Gefunden	
Mol. Gew. = 593,86	I	II
Br = 53 85	52,65	52,85
S = 5,37	4,45	4,55

Bei Wiederholung der Darstellung des oben beschriebenen Hexabromderivates konnte ich den Körper nicht wieder erhalten. An seiner Stelle erhielt ich Produkte, die auf C_{10} 4 und 5 Bromatome enthielten, von denen je eines abspaltbar war. Reduktionsversuche hatten keinen Erfolg.

1 g Dibromdisulfid wurden in 10 ccm Chloroform mit 1 ccm Brom versetzt. Beim 24 stündigen Stehen kristallisierte ein Körper in kleinen Blättchen aus, der bei 140—142° schmolz, braun gefärbt war, und ein abspaltbares Bromatom enthielt.

Er wurde mit Chloroform zweimal gewaschen, mit Aether nachgespült und analysiert.

I. 0,1747 g gaben 0,2990 g AgBr und 0,0393 g $BaSO_4$
II. 0,1968 g verbrauchten 14,85 1/50 n Natriumthiosulfatlösung

Berechnet für $C_{10}H_3Br_5S$	Gefunden	
Mol. Gew. = 554,69	I	II
Br = 72,04	72,83	—
S = 5,78	3,09	—
abspaltbares Br = 14,41	—	11,95

Bei einem dritten Versuche wurden 1,5 g Dibromdisulfid mit 2 ccm Brom in 25 ccm Chloroform übergossen. Nach mehrtägigem Stehen erhielt ich ein braunrotes Reaktionsprodukt, das keinerlei Kristallform zeigte, und nach dem Trocknen bei 129—130° schmolz.

0,1520 g gaben 0,2261 g AgBr und 0,0691 g $BaSO_4$
0,1598 g verbrauchten 10,03 ccm 1/50 n Natriumthiosulfatlösung

Berechnet für $C_{10}H_4Br_4S$	Gefunden
Mol. Gew. = 475,78	
Br = 67,19	63,30
S = 6,75	6,19
abspaltbares Br = 16,79	10,04

(Die Analyse stimmt sehr wenig, aber auch für 1 Bromatom weniger findet man ebensogrosse Fehler. Br = 60,41, S = 8,08.)

Lässt man auf das 1-1'-Dichlor-2-2'-Dinaphtyldisulfid Brom einwirken, so erhält man ähnliche Körper, die dann an Stelle eines Bromatomes das Chlor enthalten.

1 g des Dichlordisulfides werden mit 5 ccm Chloroform übergossen und 0,7 ccm Brom zugefügt. Nach einiger Zeit hatten sich am Boden des Gefässes rotgefärbte dicke Nadeln abgesetzt, die abgesaugt wurden. Bei der Reaktion ist Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Das Reaktionsprodukt

schmilzt bei 137—138° unter stürmischer Zersetzung. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. In Xylol, Tetrachloräthan ist es in der Siedehitze ziemlich löslich, doch spaltet sich dabei Bromwasserstoff ab. Auch im Vacuum zersetzt sich der Körper schon bei 50°. Er wurde deshalb zur Analyse im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1663 g gaben 0,0646 g $BaSO_4$ und 0,03016 g AgCl AgBr, das im Chlorstrom geglüht 0,2407 g AgCl lieferte.

Berechnet für $C_{10}H_5ClBr_5S$		Gefunden
Mol. Gew. =	589,14	
Br =	67,05	66,56
Cl =	5,89	6,70
S =	5,37	5,40

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige, stets bereite Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich

Herrn Prof. Dr. K. Fries,

für das rege Interesse, das er mir stets entgegenbrachte zu grossem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Karl Eismayer, aus Mainz (Hessen), katholischer Konfession, wurde am 23. April 1891 als Sohn des Kaufmanns Lor. Eismayer geboren. Ostern 1897 bis Ostern 1900 besuchte ich die Vorschule der St. Marienschule zu Mainz und trat Ostern 1900 in das Grossherzogliche Realgymnasium daselbst ein, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ostern 1909 bis Herbst 1910 verbrachte ich in Freiburg i./B., Wintersemester 1910—11 siedelte ich nach Marburg über, wo ich am 16. Februar 1911 das chemische Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie ablegte. Sommersemester 1911 studierte ich in München, kehrte Winter 1911 wieder nach Marburg zurück, wo ich mich in den letzten Semestern mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigte. Das Examen rigorosum bestand ich am 23. Juli 1913.

Ab 1. Oktober bin ich Assistent des Herrn Dr. H. Fischer an der II. Medizinischen Klinik in München.